

E. Dietz

---

Frankfurt <sup>am</sup> 1976



KRYSTALLAUFGEBAUTE PHOTOELEKTROZELLE  
AN KUPFER-EINKRYSTALLEN BEI ANWENDUNG  
MIT POLARISIERTEM LICHT IM VAKUUM-UV

Digitized by the Internet Archive  
in 2026



**WINKELAUFGELÖSTE PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE  
AN KUPFER - EINKRISTALLEN BEI ANREGUNG  
MIT POLARISIERTEM LICHT IM VAKUUM-UV**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktor-Grades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt  
beim Fachbereich Physik der  
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

**EBERHARD DIETZ**

aus Mainz



Frankfurt am Main, April 1976

5

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der  
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main

|                             |                           |
|-----------------------------|---------------------------|
| Dekan:                      | Prof. Dr. Horst Klein     |
| Erster Berichterstatter:    | Prof. Dr. Ulrich Gerhardt |
| Zweiter Berichterstatter:   | Prof. Dr. Rainer Jelitto  |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28. Juni 1976             |



## Zusammenfassung

Eine aus dem Spektrum einer Gasentladungslampe mit einem Gittermonochromator selektierte Linie des Vakuum-UV wird durch Reflexion an zwei Goldspiegeln polarisiert und unter senkrechter Inzidenz auf die einkristalline Probe fokussiert. Die emittierten Photoelektronen werden in verschiedenen Beobachtungsrichtungen nach ihrer Energie analysiert und mit einem Datenerfassungssystem registriert. Energieverteilungskurven für Cu (001) und Cu (111) Oberflächen, die mit Photonenenergien von  $\omega = 10.2, 11.6, 16.7$  und  $21.2$  eV für verschiedene Emissionsrichtungen der Photoelektronen und Polarisationsrichtungen des Lichtes gewonnen wurden, werden vorgestellt. Die Strukturen in diesen Kurven zeigen eine drastische Abhängigkeit sowohl von der beobachteten Emissionsrichtung als auch bezüglich der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes. Sie werden im einzelnen an Hand ihrer energetischen Lage und Form, ihrer Richtungsabhängigkeit und ihres Polarisationsverhaltens bestimmten, von einer Volumen-Bandstruktur vorausgesagten Übergängen an allgemeinen Punkten der Brillouin-Zone zugeordnet. Einige schwache Beiträge werden als Elektronenemission höherer Ordnung identifiziert. Hinweise auf Vielteilcheneffekte sind selbst bei der Anregung von den relativ flachen d-Bändern nicht zu finden. Gleichfalls werden keine Abänderungen der Spektren beobachtet, die zweifelsfrei auf eine Modifikation der Volumen-Bandstruktur in der Nähe der Oberfläche zurückzuführen wären. Es zeigt sich also, daß die hier beobachtete Photoemission im Rahmen der Meßgenauigkeit beschrieben werden kann durch direkte Übergänge zwischen Bandzuständen im Volumen, den Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche und seinen Durchtritt ins Vakuum unter Erhaltung der Energie und der Tangentialkomponente des Kristallimpulses.

## Abstract

Using two gold coated cylindrical mirrors, a vacuum UV line selected from the spectrum of a r.f. discharge lamp by a grating monochromator is polarized and focussed onto a single crystal surface at normal incidence. The emitted photo electrons are detected in different directions, analyzed with respect to their kinetic energy and stored by a data acquisition system. Energy distribution curves for Cu (001) and (111) obtained with photon energies  $\omega = 10.2, 11.6, 16.7$  and  $21.2$  eV for various directions of electron emission and polarization planes of the incident light are presented. The structures within these curves exhibit drastic dependence not only on the observed direction of emission but also on the polarization directions of the incident light. Comparing the energetic position and shape, the angular dependence and the polarization behaviour, they are associated in particular with distinct transitions at general points of the Brillouin zone proposed by a bulk bandstructure. Some weak contributions are identified as higher order electron emission. No hints for many body effects, even for transitions from the relativ flat d bands can be found. Similarly, no alterations of the energy distribution curves are observed which are unambiguously induced by a modification of the bulk bandstructure in the vicinity of the surface. The conclusion is, that within the experimental uncertainties the photoemission observed in these experiments can be described by means of direct transitions between bulk band states, the transport of the excited electron to the surface, and its emission into the vacuum while conserving energy and the tangential component of the crystal momentum.

## INHALT

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung                                                  | 5  |
| 2. Experimenteller Aufbau                                      | 9  |
| 2.1 Optische Anordnung                                         | 9  |
| 2.2 Meßkammer und Energieanalysator                            | 12 |
| 2.3 Probenpräparation und Probenreinigung im Ultrahochvakuum   | 14 |
| 3. Elektronische Datenerfassung und Datenverarbeitung          | 16 |
| 3.1 Meßprinzip                                                 | 16 |
| 3.2 Prozeßrechner                                              | 16 |
| 4. Experimentelle Ergebnisse                                   | 20 |
| 5. Vergleich der Energieverteilungskurven mit der Bandstruktur | 26 |
| 5.1 Bandstruktur von Kupfer                                    | 26 |
| 5.2 Energiekonturen in den Spiegelebenen                       | 30 |
| 5.3 Elektronenemission nullter und höherer Ordnung             | 32 |
| 6. Schlußfolgerung und Ausblick                                | 42 |
| 7. Danksagung                                                  | 44 |
| 8. Literaturverzeichnis                                        | 45 |

## 1. Einleitung

Photoelektronen-Spektroskopie ist eine Meßmethode, die in den letzten Jahren eine weite Verbreitung gefunden hat. Obwohl der Photoemissionsprozeß im einzelnen nicht völlig verstanden ist, gibt es dennoch zahlreiche Arbeiten, welche die Photoemissionsmethode benutzen, um die elektronische Bandstruktur von Festkörpern aufzuklären. Gemeinhin wird in jenen Arbeiten eine integrale Methode verwendet, bei der monochromatisches Licht auf die in der Regel polykristalline Probe eingestrahlt wird, um die emittierten Photoelektronen im vollen Halbraum der Probenoberfläche aufzusammeln und in Abhängigkeit von der kinetischen Energie zu zählen.<sup>1</sup> Diese integrale Photoelektronen-Spektroskopie bietet um den Preis des größeren experimentellen Aufwandes gegenüber den üblichen optischen Reflexions- und Absorptionsmessungen einen wesentlichen Informationsgewinn:

Bei optischen Reflexions- und Absorptionsmessungen hat man - abgesehen von eventuell angelegten äußeren Feldern z. B. in der Piezo- oder Elektrooptik - nur einen spektroskopischen Parameter, die eingestrahlte Photonenenergie  $h\nu = \omega$ , zur Verfügung. Damit ist nur eine Spektroskopie der Energie-Differenz zwischen Paaren von Zuständen möglich. Ihre energetische Lage läßt sich nur insoweit bestimmen, als der Anfangszustand besetzt und der Endzustand unbesetzt sein muß. Die Information darüber, an welcher Stelle der Brillouin-Zone ein optischer Übergang stattfindet, entzieht sich gleichfalls der direkten Beobachtung. Der Vergleich einer gerechneten Bandstruktur mit solchen Spektren ist nur über die kombinierte Zustandsdichte möglich, deren kritischen Punkte zu charakteristischen Strukturen in den Spektren führen. Eindeutige Zuordnungen lassen sich in der Regel nur an Hand des Symmetrieverhaltens dieser kritischen Punkte, d. h. des Verhaltens der Strukturen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes, bei angelegten äußeren Feldern vornehmen.

Äquivalent zur Absorptionsmessung, wo man die Zahl der absorbierten Photonen pro eingestrahlt Photon mißt, ist im Prinzip die Messung der emittierten Elektronen pro eingestrahlt Photon. Tatsächlich werden solche Messungen der Quantenausbeute jedoch nicht mit dem Ziel durchgeführt, die Bandstruktur von Festkörpern zu ermitteln. Statt dessen mißt man die Zahl der emittierten Elektronen pro Energieintervall und hat damit außer der eingestrahlten Photonenenergie  $\omega$  einen weiteren spektroskopischen Parameter, die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Elektronen zur Verfügung.

Für die Interpretation dieser Energieverteilungskurven denkt man sich den Photoemissionsprozeß gemäß einem Dreistufenmodell<sup>2</sup> zusammengesetzt aus der optischen Anregung der Elektronen durch direkte Band-Band-Übergänge, d. h. der Anregung unter Erhaltung des Kristallimpulses  $\vec{k}$ , dem anschließenden Transport des Elektrons zur Oberfläche und dem Durchtritt des ungestreuten Elektrons durch die Oberfläche, wobei die Translationssymmetrie des Kristalls in der Oberfläche die Erhaltung der Tangentialkomponente  $\vec{t}$  von  $\vec{k}$  erfordert. Wegen der Energieerhaltung für ungestreute Elektronen erhält man aus der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  sofort die Energie  $E_f$  der zugehörigen Endzustände:  $E_f = E_{\text{kin}} + E_{\text{vac}}$ , wobei  $E_{\text{vac}}$  die Energie des Vakuumniveaus ist. Außerdem kennt man wegen der vorgegebenen Photonenenergie  $\omega$ , die eingestrahlt wurde, auch die Energie  $E_i$  der beteiligten Anfangszustände:  $E_i = E_f - \omega$ . Mit

dieser Methode hat man gegenüber der Absorptions-Spektroskopie eine detailliertere Information vorliegen, dennoch stellt sie auch nur eine integrale Meßgröße zur Verfügung: Die für gegebene Photonenenergie  $\omega$  und kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}$  beobachteten Zustände liegen längs der Schnittlinie  $\ell$  zwischen der Fläche im  $k$ -Raum mit konstanter Energiedifferenz  $\omega = E_f - E_i$  und der Fläche konstanter Endenergie  $E_f = E_{\text{kin}} + E_{\text{vac}}$ . Die Zahl der für ein bestimmtes  $\omega$  in Zustände mit einer gegebenen Endenergie  $E_f$  angeregten Zustände ist durch ein Linienintegral längs dieses Weges gegeben:

$$N(E_f) = \sum_{if} \int_{\ell} \frac{d\ell |M_{if}|^2 f(E_i) [1 - f(E_f)]}{|V_k(E_f - E_i) \times V_k E_f|}$$

wobei  $M_{if}$  das Übergangsmatrixelement und  $f(E)$  die Fermifunktion ist.

Ein Vergleich mit gerechneten Bandstrukturen läßt sich mit Hilfe dieser "Zustandsdichte der Photoemission" vornehmen. In ihr treten zweidimensionale kritische Punkte auf, die, ähnlich wie bei der Absorptions-Spektroskopie, charakteristische Strukturen in den Energieverteilungskurven  $N(E_{\text{kin}})$  hervorrufen, die man aus den  $N(E_f)$  unter Berücksichtigung einer meist nicht näher untersuchten Austrittswahrscheinlichkeit der angeregten Elektronen erhält.<sup>1</sup> Die Entwicklung der Photoemissionsspektroskopie lehrt allerdings, daß bei dem Versuch, diese über alle Emissionsrichtungen gemittelten Energieverteilungskurven zu interpretieren, gravierende Fehler gemacht werden können, die zu unhaltbaren physikalischen Annahmen<sup>3</sup> führen oder auf der anderen Seite die Meinung aufkommen lassen, das Konzept des Dreistufenmodells reiche zur Deutung der Meßergebnisse nicht aus.<sup>4, 5</sup>

Bei der beschriebenen Methode der integralen Photoemissionsmessungen wird jedoch die wichtige Information verschenkt, die nach den Regeln des Dreistufenmodells in der Erhaltung der Tangentialkomponente  $\vec{t}$  des Kristallimpulses während des Emissionsprozesses vorhanden ist. Genauer gesagt, bleibt  $\vec{t}$  bis auf die eventuelle Addition eines reziproken Oberflächengittervektors  $\vec{G}^0$  unverändert, während die Normalkomponente des Kristallimpulses durch einen Rückstoß an den Kristall so abgeändert wird, daß elastische Emission vorliegt. Mißt man also nicht nur die Energie, sondern auch die Richtung der emittierten Elektronen, so kennt man auch die Tangentialkomponente  $\vec{t}$  des reduzierten Wellenvektors  $\vec{k}$  des angeregten Kristallelektrons.

Solche winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen wurden kürzlich im Bereich des Vakuum-U.V. von Ilver und Nilsson<sup>6</sup> an Kupfer durchgeführt, jedoch wußten die Autoren nicht, wie sie das Problem der von Mahan<sup>4</sup> postulierten Elektronenemission höherer Ordnung, den "Secondary Cones" lösen sollten. Bei diesen "Secondary Cones" handelt es sich um die erwähnte Addition eines reziproken Oberflächengittervektors  $\vec{G}^0 \neq 0$  zur Tangentialkomponente  $\vec{t}$  des Impulses, während der "Primary Cone" dem Fall  $\vec{G}^0 = 0$  entspricht, also der Brechung nullter Ordnung. Beim Vergleich der gemessenen Energieverteilungskurven mit der Bandstruktur von Kupfer haben sie wegen der durch die "Secondary Cones" verursachten Vieldeutigkeit keine eindeutige Zuordnung der gerechneten und gemessenen Strukturen finden können.

Eine wesentlich detailliertere Interpretation der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektren

ist möglich, wenn man die Messung mit linear polarisiertem Licht vornimmt. In diesem Fall gewinnt man wegen der Winkelabhängigkeit des Übergangsmatrixelementes  $M_{if}$  eine zusätzliche Information über die Symmetrie der beteiligten Zustände. Außerdem kann man zwischen der elastischen Emission und den gestreuten Elektronen, die keine Polarisationsabhängigkeit zeigen, unterscheiden; dabei ist es zweckmäßig, mit senkrechtem Einfall des Lichtes zu arbeiten, weil dann im Gegensatz zur schiefen Inzidenz keine Beeinflussung des im Inneren der Probe effektiv vorhandenen Polarisationsgrades des Lichtes durch die Fresnel-Gleichungen auftritt. Solche Messungen der polarisationsabhängigen winkelaufgelösten Photoemission liegen seit einiger Zeit für die experimentell leichter zugänglichen Photonenenergien des nahen Ultraviolett vor.<sup>7, 8, 9</sup> Dort konnte gezeigt werden, daß mit dieser Methode an Hand der Winkelabhängigkeit des Matrixelementes und der gemessenen Tangentialkomponente des Kristallimpulses eine eindeutige Zuordnung zwischen den polarisationsabhängigen Strukturen der Energieverteilungskurven und den aus Bandstrukturrechnungen erhaltenen Zuständen möglich ist.

Die Durchführung solcher Messungen für größere Photonenenergien, also im Bereich des Vakuum U.V., ist bisher an den damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten gescheitert. Einerseits ist die Herstellung linear polarisierten Lichtes bei Benutzung von konventionellen Lichtquellen nur mit größerem experimentellen Aufwand<sup>10</sup> möglich, oder das Experiment wird dadurch aufwendig, daß die bereits polarisierte Synchrotronstrahlung benutzt werden muß. Andererseits werden für diese Photonenenergien kleinere freie Weglängen der angeregten Elektronen erwartet, so daß größere Anforderungen an die Reinheit der Oberfläche gestellt werden müssen. Messungen bei 21,2 eV<sup>11</sup> mit einer Probenpräparationstechnik, wie sie im Spektralbereich unterhalb 6,2 eV erfolgreich war,<sup>8, 9</sup> zeigten einen enormen Anteil inelastisch gestreuter Elektronen, so daß jene Messungen für eine detaillierte Interpretation nicht brauchbar sind.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die winkelaufgelösten Photoelektronen-Energieverteilungskurven mit senkrecht einfallendem linear polarisiertem Licht auch im Bereich des Vakuum-Ultraviolett ( $\omega = 10,2 \dots 21,2$  eV) zu messen und mit den Voraussagen zu vergleichen, die sich aus den mit Hilfe eines kombinierten Interpolationsschemas<sup>12, 13</sup> für allgemeine Punkte der Brillouin-Zone erhaltenen Zustände ergeben. Dieses Interpolationsschema reproduziert die Bandstrukturrechnungen von Burdick<sup>14</sup> für die untersten neun Bänder und ist darüber hinaus an vorliegende "klassische" Experimente angepaßt.<sup>9</sup> Dabei bestätigt sich die Anwendbarkeit des Dreistufenmodells für die Interpretation der Photoelektronen-Spektren auch in diesem Spektralbereich. Die ausgeprägten Strukturen in den Energieverteilungskurven, die eine starke Polarisationsabhängigkeit zeigen, werden überwiegend von Elektronenemission nullter Ordnung hervorgerufen. Lediglich einige schwächere Strukturen lassen sich zweifelsfrei als Emission höherer Ordnung, das heißt als "Secondary Cones",<sup>4</sup> identifizieren. Die Breite der Strukturen ist ein Maß für die Dispersion des betreffenden Anfangszustandes: Je flacher das Band für die beobachteten Übergänge ist, desto schärfer sind die zugehörigen Peaks.

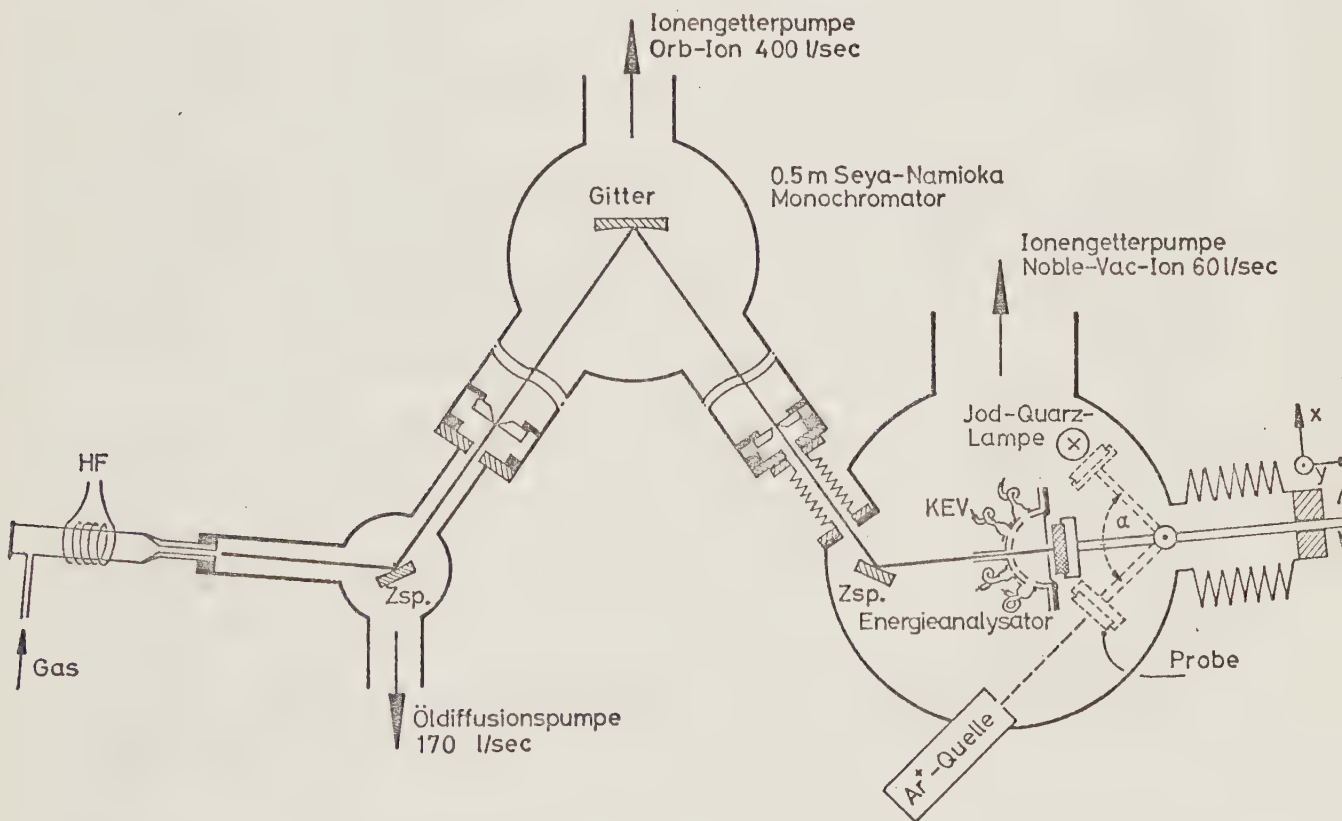
In den folgenden Kapiteln wird zunächst der experimentelle Aufbau für die Durchführung der winkelaufgelösten polarisationsabhängigen Photoemission beschrieben. Dabei werden Einzel-

heiten der optischen Anordnung, der Ultrahochvakuum-Meßkammer mit Energieanalysator und Probenhalter sowie der Probenpräparation angegeben. Es schließen sich Ausführungen über das elektronische Datenerfassungs- und Datenverarbeitungssystem an. Danach werden die winkelaufgelösten Energieverteilungskurven für verschiedene Kristallorientierungen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichtes vorgestellt, die anschließend mit den Voraussagen, die aus der gerechneten Bandstruktur für Kupfer folgen, verglichen werden. Im letzten Kapitel werden schließlich die Schlußfolgerungen aus diesem Vergleich aufgezeigt.

## 2. Experimenteller Aufbau

### 2.1 Optische Anordnung

In Fig. 1 ist die optische Anordnung für die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit linear polarisiertem Licht im Vakuum-U.V. schematisch dargestellt. Die Zeichnung ist winkeltreu und in wesentlichen Teilen etwa maßstäblich. Das System besteht aus drei Teilen, die auf einem speziell angefertigten Gußaluminium-Tisch aufgespannt sind. Links im Bild befindet sich eine Hochfrequenz-Gasentladungslampe mit Spiegel, in der Mitte ein Seya-Namioka-Monochromator<sup>15</sup> und rechts die UHV-Meßkammer. Die Anordnung ist ein "Integriertes Optisches System",<sup>10</sup> welches am Ort der Probe linear polarisiertes, fokussiertes Licht im Spektralbereich des Vakuum-U.V. liefert. Die zwei Zylinderspiegel vor dem Eintritts- und hinter dem Austrittsspalt haben dabei die Aufgabe, einerseits den starken Astigmatismus, hervorgerufen von dem sphärischen Gitter des Seya-Namioka-Monochromators, zu kompensieren und andererseits das Licht linear zu polarisieren. Zu letzterem Zwecke ist der Einfallswinkel an dem Spiegel zu  $60^\circ$  gewählt. Der gesamte Strahlengang, der keine Fenster



**Fig. 1** Optischer Aufbau. Die HF-Gasentladungslampe (links) liefert je nach Brenngas verschiedene Linienspektren, aus denen mit dem Gittermonochromator (mitte) einzelne Linien selektiert werden. Zwei vergoldete Zylinderspiegel (Zsp) kompensieren den Astigmatismus des Monochromators und polarisieren gleichzeitig das Licht. Die Probe kann in der UHV-Meßkammer (rechts) mit Hilfe eines Universal-Manipulators zum Messen und Reinigen in verschiedene Positionen gebracht werden. Acht Kanal-Elektronenvervielfacher (KEV) hinter den Verzögerungsstrecken des Energieanalysators, von denen vier in einer Ebene senkrecht zur Zeichenebene angeordnet sind, detektieren die Elektronen.

enthält, befindet sich im Vakuum. In Meßpausen und um die Kammern zu Montagezwecken einzeln belüften zu können, lassen sich zwischen den drei Kammern Schmetterlings-Ventile schließen, welche während der Messung vollständig aus dem Strahlengang herausgeschwenkt sind.

Die links im Bild gezeigte Gasentladungslampe<sup>16</sup> wird mit einem einfachen Hochfrequenzsender, der mit 86 MHz arbeitet, betrieben. Dabei wird die Entladungsstrecke permanent von frischem Brenngas durchströmt. Der Druck innerhalb des Entladungsraumes wird durch eine dünne Einlaßkapillare im Gaszuleitungssystem und die etwa 20 mm lange Lampenkapillare von ca. 0.8 mm  $\phi$  zwischen dem Entladungsraum und der Spiegelkammer bestimmt. Aus dieser Kammer wird das Gas schließlich mit einer Öldiffusionspumpe (170 Ltr./sec) abgepumpt. Der Druck im Entladungsraum selbst kann nicht gemessen werden, ist aber nach einer Abschätzung im Mikrobar-Bereich. Über der Öldiffusionspumpe befindet sich ein wassergekühltes Baffel, daran schließen sich zwei Stickstoffkühlfallen an, von denen eine unmittelbar unter der Spiegelkammer angebracht ist. Sie wird nur während der Einschaltzeit der Lampe kalt gehalten. In den Meßpausen wärmt sie sich auf, und die ausgefrorenen Restgase können weggepumpt werden. So wird erreicht, daß in der Spiegelkammer ein möglichst ölfreies Vakuum herrscht und der Spiegel nicht durch Crackprodukte, die bei der Bestrahlung von Ölniederschlägen mit ultravioletttem Licht entstehen, unbrauchbar wird.

Die Lampe liefert ein Linienspektrum, bei welchem die Intensität der Hauptlinie nur einen Bruchteil der Gesamtintensität bildet. Der Anteil des Untergrundes im Spektrum wird in starkem Maße von den Verunreinigungen im Gas bestimmt. Es zeigt sich, daß weniger die sich von der Herstellung her in der Gasflasche befindlichen Verunreinigungen das Problem sind, als vielmehr die Desorption von den Rohrwänden, durch welche das Gas strömt: Wegen der relativ geringen Strömungsrate in den Entladungsraum baut sich innerhalb weniger Minuten im Zuleitungssystem ein merklicher Partialdruck der Verunreinigungen auf. Eine befriedigende Lösung dieses Problems wurde durch den Einbau einer zweiten Kapillare erreicht, welche parallel zur Einlaßkapillare einen Teil des Gases in die Atmosphäre entweichen läßt und so die Strömungsgeschwindigkeit im Gaszuführungssystem merklich erhöht. Die Lebensdauer der Lampe beträgt bei Verwendung von Quarzrohren für den Entladungsraum etwa 1000 Stunden; ein erster Prototyp, der aus Weichglas gebaut war, hatte eine wesentlich kürzere Lebensdauer. Die Wände werden im Laufe der Zeit spröde, was möglicherweise eine Folge des Ionenbeschusses ist. Als ein Hinweis für diese Vermutung dient die Beobachtung, daß das Wandmaterial aufschäumt, wenn es in der Glasbläserflamme aufgeschmolzen wird.

Da sich das System nur in belüftetem Zustand optisch justieren läßt, muß diese Prozedur mit einer externen Lichtquelle durchgeführt werden: Mit dem Justierlaser kann durch ein Fenster am Kopfende der Gasentladungslampe längs der Lampenkapillare, die beim Betrieb der Lampe die Strahlrichtung festlegt, Licht eingestrahlt werden. Dieser Laserstrahl dient auch bei geschlossenem System zur Überprüfung der Justierung des Strahlengangs.

Je nach verwendeter Gasart liefert die Lampe verschiedene Linien, die mit Hilfe des Monochromators aus dem Untergrund herausgefiltert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die in Tabelle I angegebenen Photonenenergien bzw. Wellenlängen benutzt. Die weiteren, für diese Gassorten zur Verfügung stehenden Linien wurden nicht verwendet, da sie teilweise nur geringe Intensitäten liefern oder intensiveren Linien, die mit anderen Gasen erhalten werden, dicht benachbart sind.

Tabelle I

| Gas         | Photonenenergie | Wellenlänge |
|-------------|-----------------|-------------|
| Wasserstoff | 10.2 eV         | 121.6 nm    |
| Argon       | 11.6 eV         | 106.7 nm    |
| Neon        | 16.7 eV         | 74.7 nm     |
| Helium      | 21.2 eV         | 58.4 nm     |

Der in der Mitte von Fig. 1 symbolisch dargestellte Seya-Namioka-Monochromator<sup>15</sup> wird mit einer elektrostatisch arbeitenden Ionengetterpumpe, die ein Saugvermögen von 400 Ltr./sec besitzt, evakuiert. Die Ionengetterpumpe wird verwendet, da ein ölfreies Vakuum die Lebensdauer des Gitters wesentlich verlängert. Bei geschlossenem Ventil im Strahlengang zur Lampenkammer liegt der erreichbare Enddruck im Monochromator bei  $3 \times 10^{-7}$  mbar; er wird im wesentlichen durch die Ausgasungen des Mattlacks im Monochromatorgehäuse bestimmt; hinzu kommt, daß der Monochromator nicht ausgeheizt werden kann.

Solange der Monochromator nur in Verbindung mit einer Lampe benutzt wird, die Linienspektren liefert, haben seine Spalte nur eine untergeordnete Bedeutung: Der Zylinderspiegel in der Lampenkammer bildet die Lampenkapillare in eine Bildlinie am Ort des Eintrittsspalt zum Monochromator ab, die parallel zu den Spaltbacken verläuft. Ihre Breite entspricht dem Durchmesser der Lampenkapillare. Diese reelle Bildlinie kann als virtueller Spalt angesehen werden. Das sphärische Gitter des Seya-Namioka-Monochromators bildet diese Linie symmetrisch in eine Linie am Austrittsspalt ab, welche schließlich mit dem Zylinderspiegel in der Meßkammer auf die Probe fokussiert wird. Da die Abbildung im Maßstab 1:1 erfolgt, hat der Leuchtfleck den Durchmesser der Lampenkapillare von 0.8 mm  $\phi$ . Diese Aussage gilt allerdings streng nur für den Fall, der der Monochromator in nullter Ordnung betrieben wird; für die übliche Einstellung in erster Ordnung gilt sie nur noch näherungsweise.<sup>10</sup> Die Spalte des Monochromators haben im vorliegenden Aufbau vorwiegend die Aufgabe, ein eventuelles Untergrundkontinuum im Lampenspektrum zu unterdrücken und außerdem als Strömungswiderstand zwischen den drei Kammern zu dienen, wenn während der Messung differenziell gepumpt wird. Die vorliegenden Messungen wurden mit einer unveränderten Spalteinstellung von 1 mm Breite und 3 mm Höhe vorgenommen.

Das sphärische Gitter des Monochromators hat eine Breite von 50 mm und eine Höhe von 30 mm, jedoch wird diese Fläche wegen der Beleuchtung durch die Kapillare nicht voll ausgenutzt. Die effektive Blaze-Wellenlänge des Gitters wurde für die Seya-Namioka-Aufstellung mit einem Einfallswinkel von  $35^\circ$  zu  $\lambda_{BL} \approx 120$  nm errechnet.

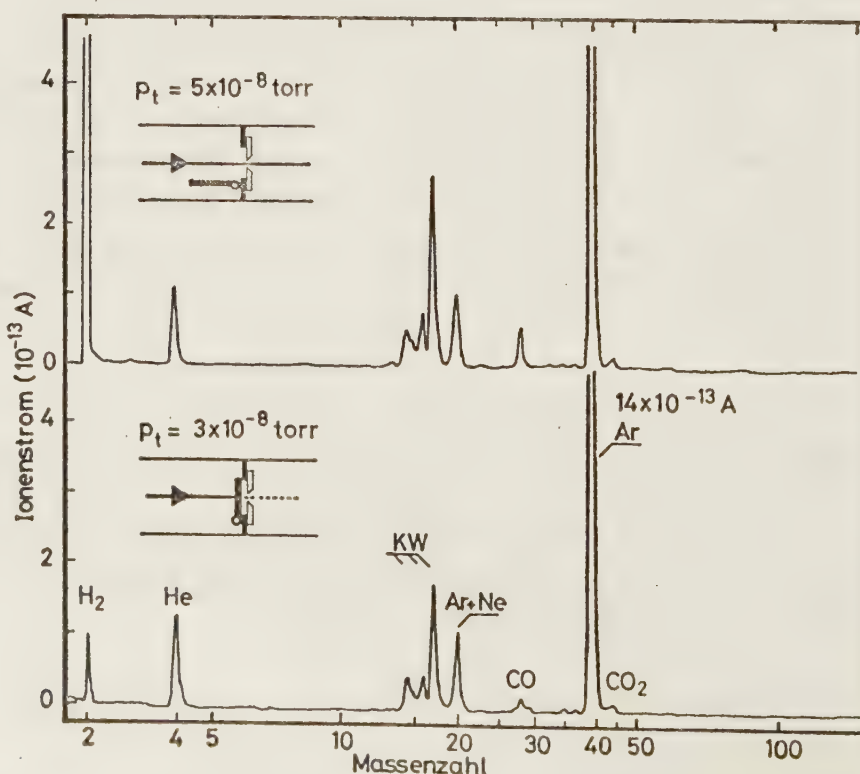
## 2.2 Meßkammer und Energieanalysator

Die Meßkammer rechts in Fig. 1 ist aus Edelstahl geschweißt. Sie hat einen Durchmesser von 20 cm und eine Höhe von 27 cm. Alle verwendeten Flansche sind mit Kupfer gedichtet und entsprechen der üblichen Ultrahochvakuum-Norm. Alle optischen Elemente sind auf dem Bodenflansch der Kammer befestigt, so daß das Justieren des Systems bei abgenommendem Gehäuse erfolgen kann, wodurch alle Komponenten leicht zugänglich sind. Nach der Montage des Kammergehäuses wird als letztes Element ein flexibler Metallbalg zwischen dem Spaltkopf des Monochromators und der Kammer eingebaut.

Evakuiert wird die Meßkammer mittels eines Pumpsystems bestehend aus einer nach dem Penning-Prinzip arbeitenden Trioden-Ionengetterpumpe und einer Titanverdampfer-Pumpe. Der Titanverdampfer hat eine wassergekühlte Pumpfläche von etwa  $4000 \text{ cm}^2$ , was einer Pumpleistung für Stickstoff von  $10\,000 \text{ Ltr./sec}$  entspricht, hingegen hat er kein Saugvermögen für Edelgase. Die nachgeschaltete Ionengetterpumpe hat ein Saugvermögen von  $60 \text{ Ltr./sec}$  für Stickstoff und von  $20 \text{ Ltr./sec}$  für Edelgase. Mit diesem System wird ein Endvakuum von  $3 \times 10^{-8}$  Torr bei geschlossenem Strahlengang zum Monochromator erreicht. Dabei setzt sich das Restgas fast ausschließlich aus den schlecht gepumpten Edelgasen zusammen, wie aus dem Restgasspektrum in Fig. 2 zu entnehmen ist. Der Partialdruck für reaktive Gase ist kleiner als  $10^{-9}$  Torr. Bei offenem Strahlengang verschlechtert sich das Vakuum auf  $5 \times 10^{-8}$  Torr; dabei nimmt vor allem der Wasserstoffpartialdruck erheblich

Fig. 2

Restgas-Massenspektrum in der UHV-Meßkammer bei geöffnetem (oben) bzw. geschlossenem (unten) Schmetterlingsventil zum Monochromator. Die Hauptanteile des Restgases sind Argon, das von der Ionengetterpumpe desorbiert, und (bei geöffnetem Ventil) Wasserstoff.



zu. Bei einem Betrieb der Hochfrequenzentladungslampe mit Edelgas nehmen außerdem die entsprechenden Edelgaskomponenten im Restgasspektrum an Intensität zu. Das Startvakuum für die Ionengetterpumpe wird mit Hilfe des konventionellen Pumpsystems, das auch die Lampenkammer auspumpt, erzeugt. Mit dieser Diffusionspumpe kann vor allem auch ein effizientes Regenerieren der Ionengetterpumpen durch Ausheizen erreicht werden.

In der Mitte der Meßkammer befindet sich der Energieanalysator,<sup>17</sup> der es gestattet, die Impuls- und Energieverteilung der Photoelektronen zu bestimmen. Er besteht aus zwei konzentrischen Kupferhalbkugeln von 40 bzw. 44 mm Innendurchmesser und einem Boden genau in der Äquatorialebene. Dieser Boden hat in der Mitte ein Loch von 10 mm  $\varnothing$ , hinter welchem die Probe angebracht wird. Durch den Pol der Halbkugel wird das Licht eingestrahlt, welches die Probe unter senkrechtem Einfall trifft, so daß das reflektierte Licht den Energieanalysator wieder durch den Pol verlassen kann. In den Halbkugeln befinden sich 8 Fenster mit 5 mm  $\varnothing$ , die mit Goldnetzen von 84  $\mu$ m Maschenweite bedeckt sind. Die Fenster sind in zwei zueinander senkrechten Ebenen mit Polwinkeln von  $\bar{\vartheta} = 30^\circ$  bzw.  $\bar{\vartheta} = 60^\circ$  angeordnet. Je zwei Fenster befinden sich auf jeder Seite der Polachse. Die Anordnung ist so gewählt, daß eine Ausfallsebene parallel zur Polarisationssebene des Lichtes liegt, die zweite Ausfallsebene steht senkrecht zu ihr. Zwischen den beiden Halbkugeln kann eine variable Gegenspannung, die Analysatorspannung angelegt werden, so daß zwischen den beiden Gittern eines jeden Fensters dasselbe Bremsfeld zur Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen anliegt: Nur die Elektronen mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} \geq e \cdot U$  können die Strecke passieren. Diese Gegenfeldmethode erlaubt eine Energieanalyse mit einer Auflösung besser als 0,1 eV. Die Winkelauflösung ist durch die Größe der Fenster im Analysator (5 mm  $\varnothing$ ) und die Größe des Leuchtflecks (0,8 mm  $\varnothing$ ) bestimmt. Sie beträgt für den Polwinkel  $\Delta \bar{\vartheta} = \pm 7,5^\circ$ ; für die azimutale Auflösung ist  $\Delta \varphi = \pm 15^\circ$  bei  $\bar{\vartheta} = 30^\circ$  und  $\Delta \varphi = 8,7^\circ$  bei  $\bar{\vartheta} = 60^\circ$ .

Die Elektronen, welche energiereich genug sind, um die Analysatorstrecken zu passieren, treffen in das Maul je eines Kanal-Elektronenvervielfachers<sup>18</sup> und lösen dadurch eine Elektronenlawine von etwa  $10^8$  Elektronen aus. Dieser Puls von typisch 10 ns Breite und 80 mV Amplitude an 50  $\Omega$  wird durch eine nachgeschaltete einfache Triggerelektronik verstärkt und diskriminiert.<sup>18</sup> Am Ausgang der Stufe steht dann ein genormter Puls von 3,5 Volt und 1  $\mu$ s zur Verfügung, so daß die üblichen digitalelektronischen Bausteine zur weiteren Verarbeitung der Daten verwendet werden können. Die Trigger für die acht Detektoren auf dem Energieanalysator sind gemeinsam in einem Gehäuse untergebracht, das mit einem Vielfachstecker auf eine 8 polige Stromdurchführung im Bodenflansch der Meßkammer aufgesteckt wird. Durch die so erzielte Abschirmung ist eine optimale Unterdrückung äußerer Störsignale, wie sie z. B. von der HF-getriebenen Lampe zu erwarten sind, gewährleistet. Das Dunkelzählen der Kanal-Elektronenvervielfacher liegt unter 1 Puls/sec.

Um eine möglichst gleichmäßige Austrittsarbeit und damit einen feldfreien Raum innerhalb des Energieanalysators zu erhalten, sind alle Flächen des Energieanalysators, die von den Photoelektronen "gesehen" werden, vergoldet. Eine eventuelle Differenz in der Austrittsarbeit zwischen Energieanalysator und Probe, das Kontaktpotential, kann durch Anlegen einer

Kompensationsspannung zwischen Probe und Analysator ausgeglichen werden. Die Vertikalkomponente des Erdmagnetfeldes wird mit einer Helmholtz-Spule auf weniger als 0,1 Gauss kompensiert. Die nichtkompensierte Horizontalkomponente beträgt etwa 0,2 Gauss. Hieraus ergibt sich, daß der maximale Winkelfehler bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 2 eV etwa  $2,5^\circ$  beträgt, bei 10 eV kinetischer Energie dagegen nur noch  $1^\circ$ . Der Winkelfehler der Elektronen, verursacht durch Störfelder, kann daher, verglichen mit der durch die endliche Größe der Fenster gegebenen Winkelauflösung, vernachlässigt werden.

Die Probe ist mit Glimmer elektrisch isoliert auf einem Universalmanipulator befestigt, der es gestattet, sie in den drei Raumrichtungen zu verschieben sowie eine volle Rotation um die Achse des Manipulators und ein Herausschwenken der Probe aus der Drehachse vorzunehmen. Alle Bewegungen des Manipulators lassen sich durch zwei in verschiedenen Richtungen angebrachte Sichtfenster verfolgen. Zur Messung der Photoemissions-Spektren wird die Probe federnd gegen eine Glimmerplatte auf der Rückwand des Energieanalysators gedrückt, so daß sie sich senkrecht zu dem einfallenden Lichtstrahl einstellt und ihn in sich selbst reflektiert. Die Probe kann dabei in jeden azimutalen Winkel gebracht werden.

### 2.3 Probenpräparation und Probenreinigung im Ultrahochvakuum

Die vorliegenden Messungen wurden an einkristallinen massiven Proben vorgenommen. Zur Herstellung einer Probe wird aus einem Kupfer-Einkristall von 25 mm Durchmesser mit einer Innenloch-Diamantsäge eine etwa 3 mm dicke Scheibe mit der gewünschten Oberflächenorientierung herausgeschnitten. Parallel zur Oberfläche werden in den Rand der Scheibe drei Kerben gefeilt, in welche später die Zangen des Probenhalters eingreifen. Der so erhaltene Rohling wird mit feinem wasserfestem Schmirgelpapier vorsichtig geschmirgelt, bis keine Sägespuren mehr zu sehen sind. Anschließend wird die Scheibe im Wasserstoffstrom bei etwa  $700^\circ\text{C}$  für 30 Minuten geglüht, damit die von der mechanischen Bearbeitung stammenden Störungen des Kristalls ausheilen. Schließlich wird durch Elektropolieren in Ortho-Phosphorsäure eine optisch spiegelnde Oberfläche erzeugt.

Nach der Montage auf dem Universalmanipulator und Einbau im UHV-System wird die Probe zur Reinigung ihrer Oberfläche in einem Abstand von 30 mm vor die Argon-Ionenquelle geschwenkt. Dort werden die obersten Oberflächenschichten durch Argon-Ionenbeschuß abgetragen. Gute Ergebnisse, auch an stark oxidierten, blau angelaufenen, oder längere Zeit an Luft gelagerten Proben werden durch mehrstündigen Beschuß mit einer Ionenspannung von 350 Volt erzielt, wobei die Probe auf -150 Volt gegen Masse gehalten wird. Damit treffen die Ionen gut fokussiert mit einer Energie von 500 eV auf der Probenoberfläche auf. Während dieser Prozedur ist die Edelgas-taugliche Ionengetterpumpe abgeschaltet und die Meßkammer mit  $1 \times 10^{-5}$  mbar Argon gefüllt; mit der Titanverdampfer-Pumpe werden während dessen die reaktiven Gase abgepumpt.

Anschließend an den Ionenbeschuß wird die Probe dicht vor eine Jod-Quarz-Lampe geschwenkt und mit einer Heizleistung von etwa 100 Watt für 2 Stunden auf ca. 350 °C erwärmt, um die durch die Argon-Ionen entstandenen lokalen Störungen in der Oberfläche auszuheilen. Die Temperatur der Probe wird dabei mit einem Nickelchrom-Konstantan Thermoelement gemessen, das an eine Kupferklammer des Probenhalters angeschraubt ist. Mit den Anschlüssen dieses Thermoelementes wird die Probe auch auf das gewünschte Potential gegen Masse gelegt. Das Ausheizen mit der Jod-Quarz-Lampe bietet die Gewähr, daß kein Wolfram des Glühdrahtes auf die Probenoberfläche abgedampft wird. Zwei weitere Jod-Quarz-Lampen in der Meßkammer dienen dem Ausheizen der gesamten Kammer.

### 3. Elektronische Datenerfassung und Datenverarbeitung

#### 3.1 Meßprinzip

Zur Aufnahme der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektren wird die Probe in einer ausgewählten Orientierung an der Rückwand des Energieanalysators positioniert und mit Licht einer fest eingestellten Photonenenergie beleuchtet. Die in den acht Fenstern des Energieanalysators registrierten Elektronen werden dabei in Abhängigkeit der Gegenspannung an der Analysatorstrecke gezählt, und zwar für alle acht Kanäle gleichzeitig. Hierzu wird die (negative) Analysatorspannung beginnend mit einem eingestellten Minimalwert  $E_{\min}$  in gleichen Zeitabständen von je einer Sekunde um eine Spannung  $\Delta E$  erhöht, bis der vorgewählte Maximalwert  $E_{\max}$  erreicht ist. Während die Analysatorspannung auf einer solchen Stufe mit  $E = E_{\min} + m \cdot \Delta E$  festgehalten ist, werden die auf den acht Signalleitungen von den Elektronendetektoren ankommenden Pulse parallel zueinander gezählt und in einer  $(8 \times M)$  Speichermatrix akkumuliert, wobei  $M = \text{INT} (E_{\max} - E_{\min}) / \Delta E + 1$  die Zahl der durchfahrenen Stufen ist. Ein typischer Wert in den weiter unten gezeigten Meßkurven ist  $M = 130$ .

Der beschriebene Zyklus wird für mehrere Stunden wiederholt, bis die in der Speichermatrix akkumulierten acht Meßkurven der Form

$$Z(E') = \sum_{E=0}^{E'} N(E) + \text{Dunkelzählen}$$

genügend Ereignisse enthalten, damit beim anschließenden numerischen Differenzieren dieser Kurven zur Ermittlung der für einen Vergleich mit den Bandstrukturen wichtigen Verteilungsfunktion  $N(E)$  der statistische Fehler hinreichend klein wird. Auf Kosten der energetischen Auflösung läßt sich dabei das Signal- zu Rausch-Verhältnis durch das Differenzieren mit einer "Differenzierweite"  $w \geq 1$  erheblich verbessern. Dabei wird die Verteilungsfunktion  $N(E)$  aus der ursprünglich akkumulierten Kurve ermittelt nach

$$N_w(E) = \frac{1}{w} \sum_{n=1}^w \{ Z[ E - (n-1/2) \cdot \Delta E ] - Z[ E + (n-1/2) \cdot \Delta E ] \}$$

Typische Meßzeiten für die weiter unten gezeigten Meßkurven liegen bei 12 Stunden. In dieser Zeit wird die Analysatorspannung etwa 350 mal zwischen Minimal- und Maximalwert durchgefahren. Hierdurch werden auch eventuelle Schwankungen in der Lampenintensität weitgehend eliminiert.

#### 3.2 Prozeßrechner

Der gesamte automatisch ablaufende Teil der Messung wird mit einem Prozeßrechner der Firma Data General "NOVA 1230" gesteuert. Der Rechner hat eine Wortlänge von 16 Bits und eine Kernspeichergröße von 32 768 Worten (32 k). An peripheren Einheiten ist er mit einer Fernschreibmaschine, einer Echtzeituhr, graphischen Display und einer Magnetband-Kassettenein-

heit mit drei Laufwerken ausgerüstet. Ferner gehört zur gelieferten Grundausstattung ein umfangreiches Programmpaket, das es unter anderem gestattet, für den Rechner ein Betriebssystem aufzubauen, das allein mit der problemorientierten Programmsprache BASIC gesteuert wird. Insbesondere lassen sich mit diesem Betriebssystem die gemessenen Daten mit Hilfe einfacher Programmbefehle auf den Magnetband-Kassetten abspeichern und ebenso einfach auch wieder in den Kernspeicher des Rechners zur weiteren numerischen Verarbeitung einlesen. Diese Möglichkeit bietet einen ausgezeichneten Schutz der bis zu einem bestimmten Zeitpunkt akkumulierten Daten bei einem eventuellen Ausfall einzelner Komponenten der Apparatur oder auch der gesamten Netzversorgung: Während der Messung wird z. B. jede Stunde der momentane Inhalt des Datenfeldes auf Magnetband gespeichert und ist dort gegen Zerstörung gesichert.

Der Anschluß des Rechners an das Experiment geschieht mit Hilfe vorbereiteter Interface-Platinen, die in das Gehäuse des Rechners eingesteckt werden. Diese Platinen sind an den Daten-Bus des Rechners fertig angepaßt und bieten eine genormte Schnittstelle, an die die eigenen Geräte zur Prozeßsteuerung und Datenerfassung angeschlossen werden können. Diese Hardware-Schnittstelle wird unterstützt durch die Möglichkeit des BASIC-Betriebssystems, die für die Ansteuerung der verschiedenen Module nötigen, in der Maschinensprache ASSEMBLER geschriebenen Unterprogramme mit einzubauen, um so die für das Experiment angeschlossenen peripheren Einheiten von dem BASIC-Programm aus mit "CALL"-Befehlen ansprechen zu können.

Die Gegenspannung für die Energieanalyse wird mit Hilfe eines 13 Bit Digital-Analog-Konverters erzeugt, der auf einer solchen Interface-Platine aufgebaut ist. Er kann wahlweise eine Ausgangsspannung im Bereich von -10 Volt bis +10 Volt in Schritten von 2.5 mV oder im Bereich -50 Volt bis +10 Volt <sup>19</sup> in Schritten von 15 mV liefern. Für die Energieanalyse wird nur die negative Spannung benötigt, die positive Saugspannung an der Analysatorstrecke wird zu Testzwecken benutzt: Die Zählrate der Elektronen hinter der Analysatorstrecke soll unabhängig vom Wert der anliegenden Saugspannung sein.

Das Einzählen der Elektronen-Impulse in den Kernspeicher geschieht mit einem Multiplex-Multiscaler-Modul, das gleichfalls mit Hilfe einer Interface-Platine aufgebaut ist. Dieses Modul gestattet es, die auf bis zu 16 Eingangskanälen ankommenden Pulse quasi-gleichzeitig in den Kernspeicher einzuzählen. Jeder Eingangskanal ist mit einem Speicher-Flip-Flop gepuffert, das jeden Puls zunächst speichert. Die 16 Flip-Flops werden ständig mit einer Zykluszeit von 5.6  $\mu$ s der Reihe nach abgefragt, ob sie ein Ereignis gespeichert haben. Wenn ja, wird über einen direkten Kernspeicherzugriff, d. h. ohne daß das normale Arbeitsprogramm des Rechners unterbrochen wird, innerhalb 1.2  $\mu$ s der dem Eingangskanal zugeordnete Speicherplatz um 1 inkrementiert und das Eingangs-Flip-Flop wieder gelöscht. Auch während der Kernspeicherzyklus aktiv ist, können von den anderen 15 Flip-Flops Pulse angenommen werden. Das Übertragen in den Kernspeicher geschieht dann möglicherweise beim nächsten Abfragezyklus. Die maximale Zählrate für bis zu vier Kanäle beträgt etwa 180 kHz pro Kanal, sofern die Pulse in optimaler Phasenlage zueinander sind. Damit die Totzeiteffekte nicht zu groß werden, ist für statistisch auf allen Kanälen ankommende Pulse eine zusammengenommene Totalzählrate von 100 kHz zugelassen.

Der beschriebene Zählengang wird jeweils für die Zeit, in der die Analysatorspannung konstant gehalten wird, aktiviert, in den vorliegenden Experimenten für 1 sec. Die Meßzeit wird mit der Echtzeituhr des Rechners überwacht. Parallel zum Einzählen werden auf dem graphischen Display verschiedene zur Überwachung der Messung wichtige Informationen angezeigt, z. B. das bis zum jeweiligen Zeitpunkt in einem ausgewählten Datenkanal akkumulierte Spektrum. Nach Ablauf der Meßzeit addiert das BASIC-Programm die gerade gezählten Pulse in die entsprechenden Felder der Speichermatrix, stellt die neue Analysatorspannung ein und kontrolliert, ob eventuelle andere Maßnahmen, wie z. B. Wegspeichern der Daten auf Band, vorzunehmen sind.

Zur graphischen Ausgabe der ermittelten Energieverteilungskurven oder auch anderer, errechneter Funktionen wurde die Steuereinheit des graphischen Displays für den Anschluß eines Punktdruckers erweitert. Mit diesem System können die Kurven punktweise mit bis zu 20 Punkten pro Sekunde auf Papier gezeichnet werden.

20

---

**Fig. 3** (Gegenüberliegende Seite oben) Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven für eine saubere Cu (001) Oberfläche mit einer Photonenenergie des senkrecht eingestrahnten Lichtes von  $\omega = 10.2$  eV. Die zwei gemessenen Ausfallsebenen der Elektronen  $a = (100)$ , oben, und  $a = (110)$ , unten, bilden zueinander einen Winkel von  $45^\circ$ .  $\theta$  ist der Polwinkel des Beobachtungsfensters. Für jede Beobachtungsrichtung werden zwei Energieverteilungskurven mit der Polarisationsrichtung des Lichtes senkrecht ( $\perp$ ) bzw. parallel ( $\parallel$ ) zur Ausfallsebene  $a$  gezeigt. Der Nullpunkt der oberen Skala (Anfangsenergie) liegt auf dem in diesem Zeichenmaßstab nicht erkennbaren hochenergetischen Ende der Energieverteilung und entspricht der Fermienergie  $E_F$ . Die jeweils unterste Kurve für  $\theta = 30^\circ$  bzw.  $60^\circ$ ,  $p = \parallel$  zeigt nur gestreute Elektronen.

**Fig. 4** (Gegenüberliegende Seite unten) Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven ähnlich wie Fig. 3, jedoch für eine Cu (111) Oberfläche. Die zwei gemessenen Ausfallsebenen der Elektronen  $a = (1\bar{1}0)$ , oben und mitte, bzw.  $a = (11\bar{2})$ , unten, stehen senkrecht zueinander. Die beiden Halbebenen der  $(1\bar{1}0)$  Ebene auf beiden Seiten der Oberflächennormalen sind nicht äquivalent, deshalb ergeben sich für  $\vec{t} \parallel [11\bar{2}]$ , oben, und  $\vec{t} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ , mitte, unterschiedliche Energieverteilungskurven. Der scharfe Peak bei  $E_{kin} = 3.2$  eV für  $p = \perp$  repräsentiert Übergänge aus dem obersten, flachen d-Band; das breite Maximum bei  $E_{kin} = 4.0$  eV für  $p = \parallel$  ist auf Übergänge aus dem  $k^2$ -ähnlichen sp-Band zurückzuführen. Für  $\theta = 60^\circ$  sind die Anfangszustände des sp-Bandes zum größten Teil unbesetzt.

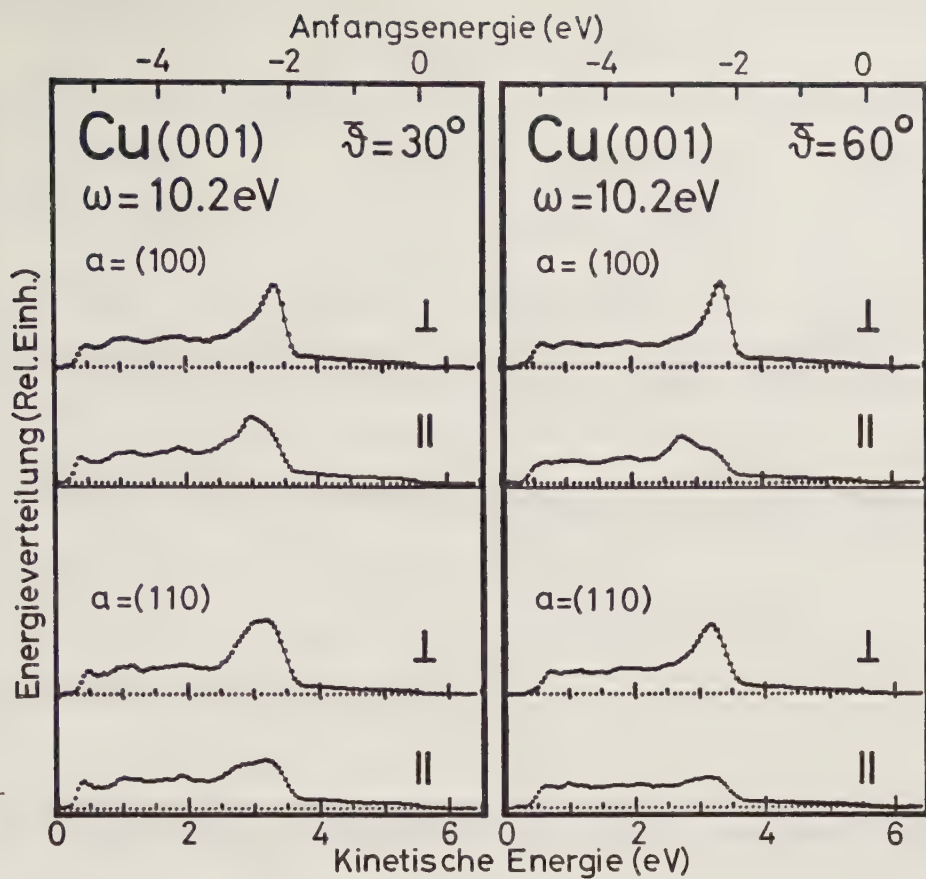


Fig. 3

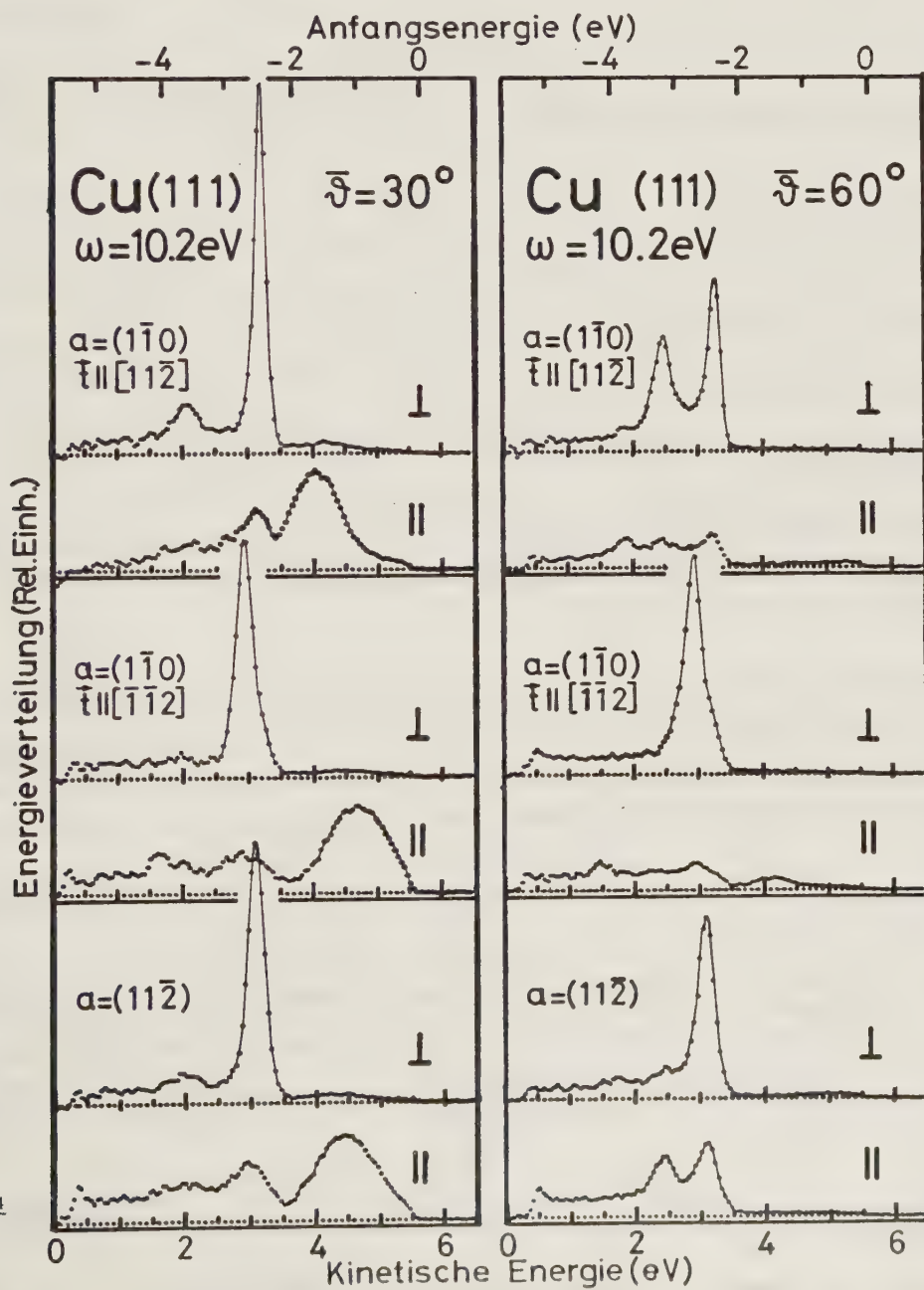


Fig. 4

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

In den Figuren 3 - 10 sind die gemessenen Energieverteilungskurven  $N(E)$  für einkristallines Kupfer aufgetragen, wobei sowohl die Meßpunkte als auch die Energieskala vom Rechner über den Punktdrucker direkt ausgegeben wurden. Das heißt, die Daten sind nicht umgezeichnet, sondern nur mit Beschriftung versehen unmittelbar gedruckt.

Die Meßkurven für jede der vier Photonenenergien ( $\omega = 10.2$  eV, 11.6 eV, 16.7 eV und 21.2 eV) und für die zwei Oberflächenorientierungen der Proben (001) und (111) sind in jeweils einer Figur zusammengefaßt. Jede der Figuren ist in einheitlichem, sonst aber im Prinzip frei gewählten Maßstab gezeichnet. Da die Lampenintensität sich für unmittelbar hintereinander gemessene Spektren als ziemlich konstant erwies und die Quantenausbeute der Detektoren, wie weiter unten gezeigt wird, nahezu gleich ist, können die verschiedenen Verteilungskurven innerhalb einer Figur mit gewissen Vorbehalten untereinander auch quantitativ verglichen werden. Hingegen ist zwischen Messungen mit verschiedenen Photonenenergien und verschiedener Orientierung der Probenoberfläche nur ein qualitativer Vergleich möglich: Zwischen verschiedenen Figuren kann nur die energetische Lage der Peaks und ihre relative Höhe und Breite verglichen werden. Der Zeichenmaßstab jeder Figur wurde so gewählt, daß der fast strukturlose Untergrund im niederenergetischen Bereich, der den gestreuten Elektronen zugeschrieben werden kann, für alle Spektren etwa dieselbe Größe hat. <sup>21</sup>

Links in jeder der Figuren sind die Meßkurven für  $\vartheta = 30^\circ$  und rechts für  $\vartheta = 60^\circ$  gezeigt. Für jede der beiden Proben wurde die Energieverteilung der Photoelektronen für zwei ausgezeichnete Ausfallsebenen  $a$  gemessen, genauer gesagt, für jeweils eine beliebige Ebene aus dem Satz der äquivalenten Ebenen. Für die (001) Oberfläche sind dies die beiden Spiegelebenen (100) und (110), die zueinander einen Winkel von  $45^\circ$  bilden, und für die (111) Oberfläche die (1 $\bar{1}$ 0) Spiegelebene und die dazu senkrecht stehende (11 $\bar{2}$ ) Ebene (Vgl. Fig. 11). Für die (1 $\bar{1}$ 0) Ebene sind zwei Spektren gezeigt, mit der Tangentialkomponente des Impulses der emittierten Elektronen  $\vec{t} \parallel [11\bar{2}]$  bzw.  $\vec{t} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ , da die beiden Halbebenen der (1 $\bar{1}$ 0) Ebene beiderseits der  $[111]$  Achse nicht äquivalent sind. Die jeweils obere Kurve für eine bestimmte Kristallorientierung zeigt die Energieverteilung für den elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  senkrecht ( $\perp$ ) zur Ausfallsebene  $a$ , die untere für  $\vec{E}$  parallel ( $\parallel$ ) zu  $a$ . <sup>22</sup>

Die Auswahl der Ebenen wurde gerade so getroffen, weil es sich hierbei (mit Ausnahme der (11 $\bar{2}$ ) Ebene) um Spiegelebenen handelt. Für die Übergänge zwischen Zuständen, deren  $\vec{k}$ -Vektoren in solchen Spiegelebenen liegen, gelten strenge Auswahlregeln, die nur davon abhängen, ob die Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes parallel oder senkrecht zu dieser

---

**Fig. 5** (Gegüberliegende Seite oben) Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven für eine Cu (001) Oberfläche bei  $\omega = 11.6$  eV; ähnlich wie Fig. 3, jedoch sind hier in allen Fenstern neben den gestreuten Elektronen auch Beiträge elastisch emittierter Elektronen zu beobachten.

**Fig. 6** (Gegüberliegende Seite unten) Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven einer Cu (111) Oberfläche bei  $\omega = 11.6$  eV; ähnlich wie Fig. 4.

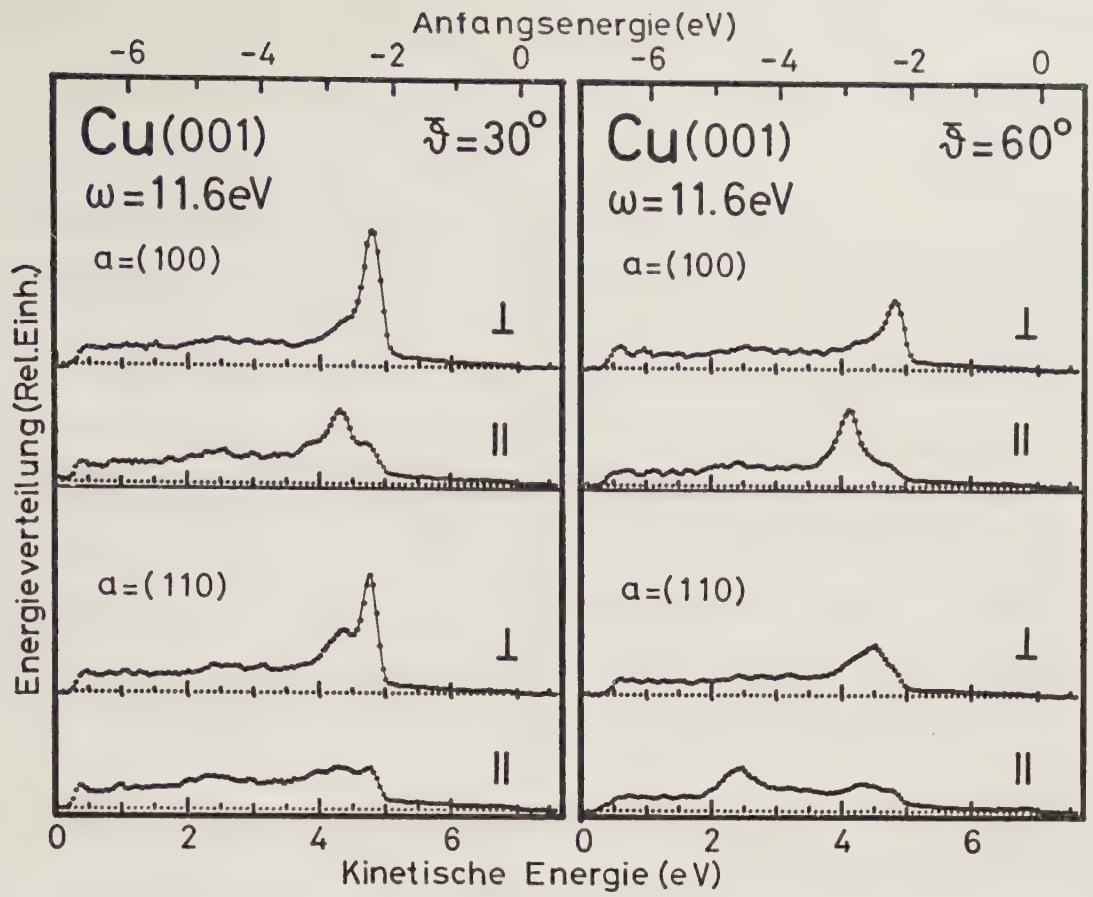


Fig. 5

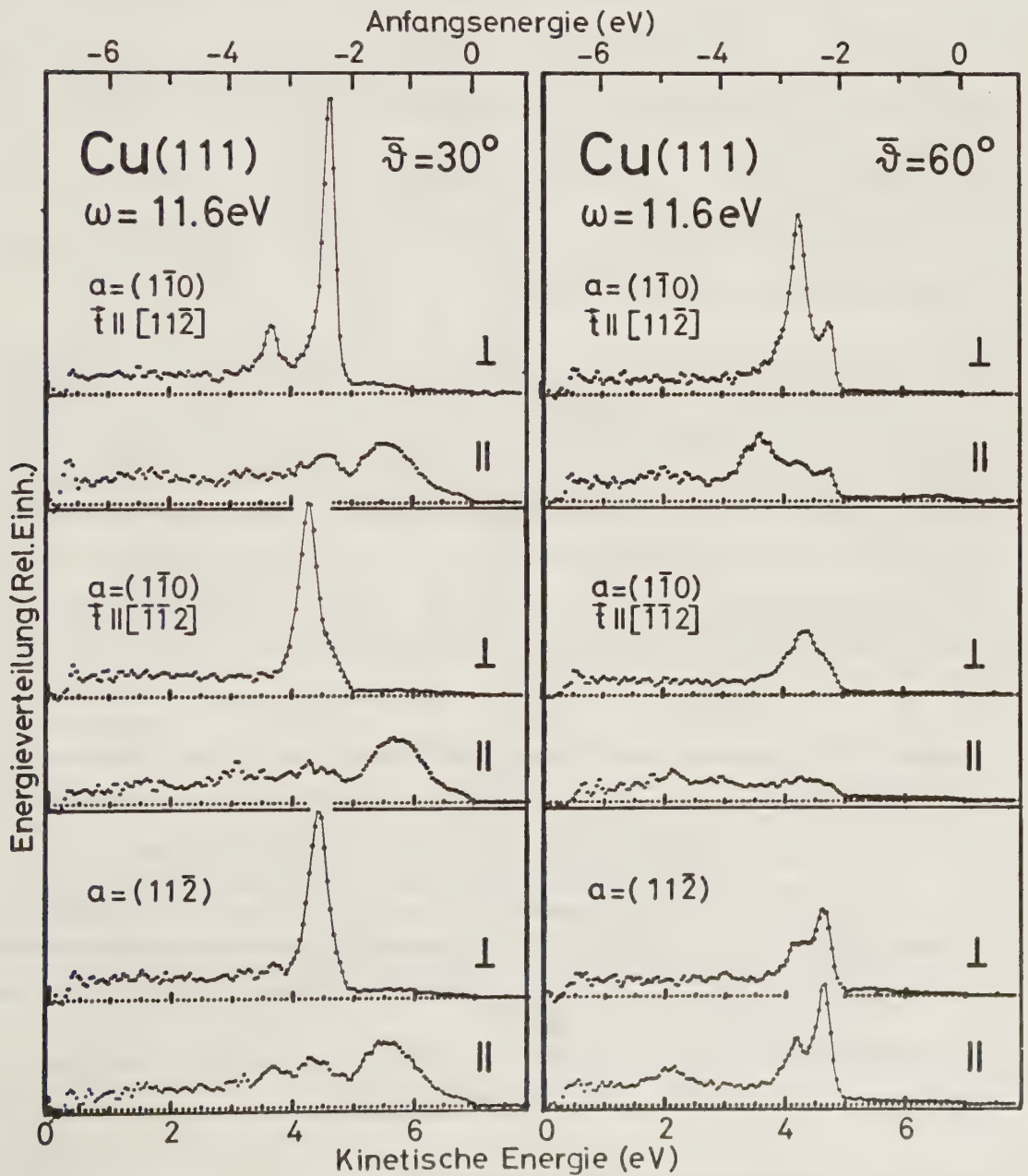


Fig. 6

Spiegelebene ist. Maßgeblich ist dabei jeweils die Parität der beteiligten Wellenfunktionen bezüglich Spiegelung an der Ebene. Somit sind auf diese Weise genaue Zuordnungen der in den Energieverteilungskurven beobachteten Peaks möglich, ohne die Wellenfunktionen im einzelnen kennen zu müssen.

Wegen der vierzähligen Symmetrie von Energieanalysator und Kristall können für eine (001) Oberfläche (vgl. Fig. 11) die Energieverteilungskurven für beide Polarisationsrichtungen in einem Arbeitsgang gemessen werden. Anders hingegen ist die Situation für eine (111) Oberfläche: Bezüglich der [111] Achse hat der Kristall nur eine dreizählige Symmetrie. Die mit dem vierzähligen Analysator simultan gemessenen Ebenen sind hier im allgemeinen nicht mehr äquivalent. Wählt man als die eine Ausfallsebene, die für  $p = \parallel$  gemessen wird, die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene, so erhält man für  $p = \perp$  die Messung an der die  $(11\bar{2})$ -Ebene. Für einen vollständigen Kurvensatz sind daher zwei getrennte Messungen nötig, zwischen denen der Kristall um  $\varphi = 30^\circ$  oder  $90^\circ$  gedreht wurde.

Für eine typische Meßkurve wird im Laufe von 12 Stunden etwa 350 mal die Gegenspannung am Energieanalysator von einer Minimalenergie, z. B. 0 Volt, bis zum Matrixwert, der von der eingestrahlten Photonenenergie abhängt, in Schritten von 50 oder 60 mV durchfahren. Hierbei werden mit ca. 130 Meßpunkten für eine Energieverteilungskurve für jeden Energiewert rund  $10^5$  Elektronen gezählt. Die vorliegenden Meßkurven für  $\omega = 10.2$  eV, 11.6 eV und 21.2 eV (Fig. 3 bis 6, 9 und 10) wurden mit einer "Differenzierweite"  $w = 3$  gebildet, für  $\omega = 16.7$  eV (Fig. 7 und 8) wegen der geringeren Gesamtzählrate mit  $w = 5$ . Damit ist die Energieauflösung  $\Delta E \approx \pm 0.1$  eV bzw.  $\pm 0.2$  eV. Die Standardabweichung ist in der Mitte der Energieverteilungskurven von der Größe der gezeichneten Punkte, für größere kinetische Energien entsprechend kleiner.

Der niederenergetische Bereich zeigt einen relativ strukturlosen, mit fallender Energie wachsenden Untergrund, der gestreuten Elektronen zugeschrieben werden kann. Dieser Bereich der niederenergetischen Elektronen wurde daher auch nicht weiter untersucht, zumal mit der in der vorliegenden Arbeit benutzten Gegenfeldmethode zur Energieanalyse für diese Elektronen nur ein sehr ungünstiges Signal- zu Rausch-Verhältnis erzielt werden kann. Deshalb wurden auch bei den Photonenenergien  $\omega = 16.7$  eV und 21.2 eV (Fig. 7 bis 10) die Energieverteilungskurven nur für den höherenergetischen Bereich aufgenommen, wo die elastisch emittierten Elektronen zu erwarten sind, die aus den Leitungsbändern angeregt wurden.

---

**Fig. 7** (Gegenüberliegende Seite oben) Hochenergetischer Bereich der winkelaufgelösten Energieverteilungskurven für eine Cu (001) Oberfläche bei  $\omega = 16.7$  eV; Kristallorientierung wie Fig. 3. Die Meßzeit für diesen Kurvensatz und den in Fig. 8 ist erheblich kürzer als für die anderen Meßkurven. Deshalb sind die statistischen Schwankungen relativ groß. Die größere Breite der Strukturen wird zum Teil von einer auf  $\pm 0.2$  eV verschlechterte Energieauflösung hervorgerufen.

**Fig. 8** (Gegenüberliegende Seite unten) Hochenergetischer Bereich der winkelaufgelösten Energieverteilungskurven für eine Cu (111) Oberfläche bei  $\omega = 16.7$  eV; Kristallorientierung wie Fig. 4. Die Meßkurve für  $\phi = 60^\circ$ ,  $a = (1\bar{1}0)$ ,  $\tau \parallel [11\bar{2}]$ ,  $p = \perp$  konnte wegen experimenteller Schwierigkeiten (vgl. Ref. 22) nicht gemessen werden.

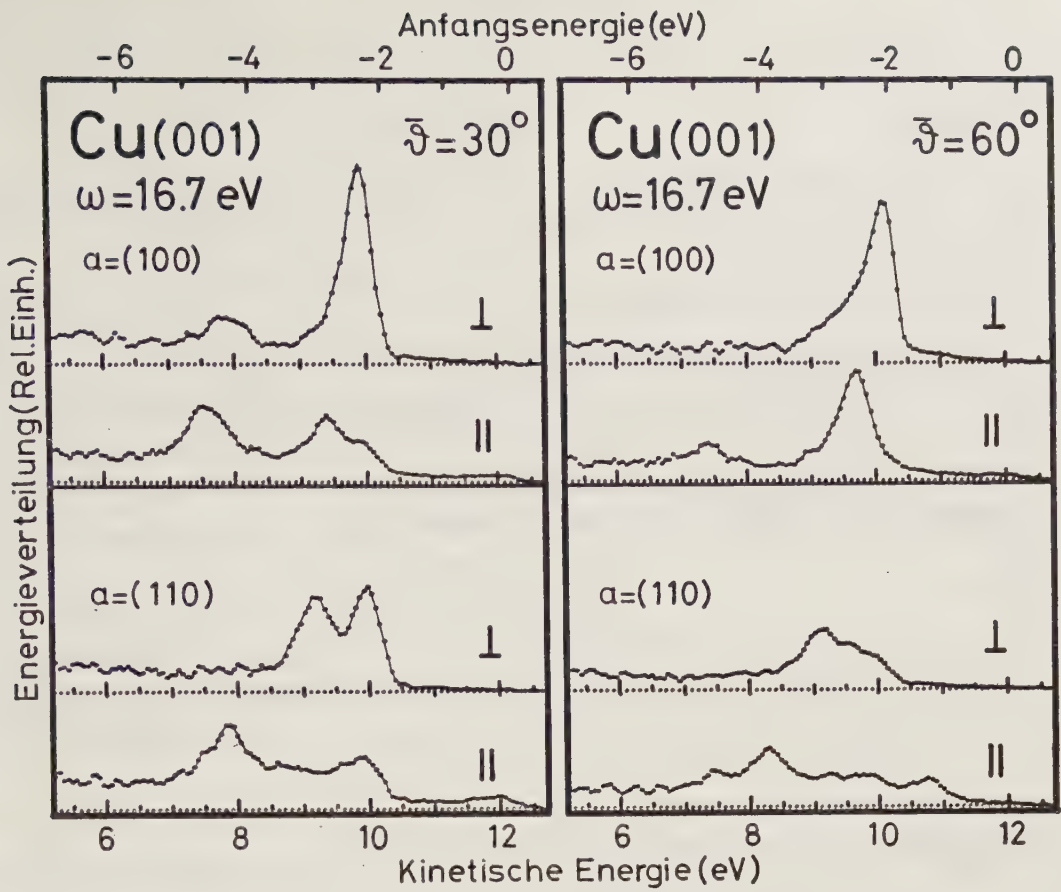


Fig. 7

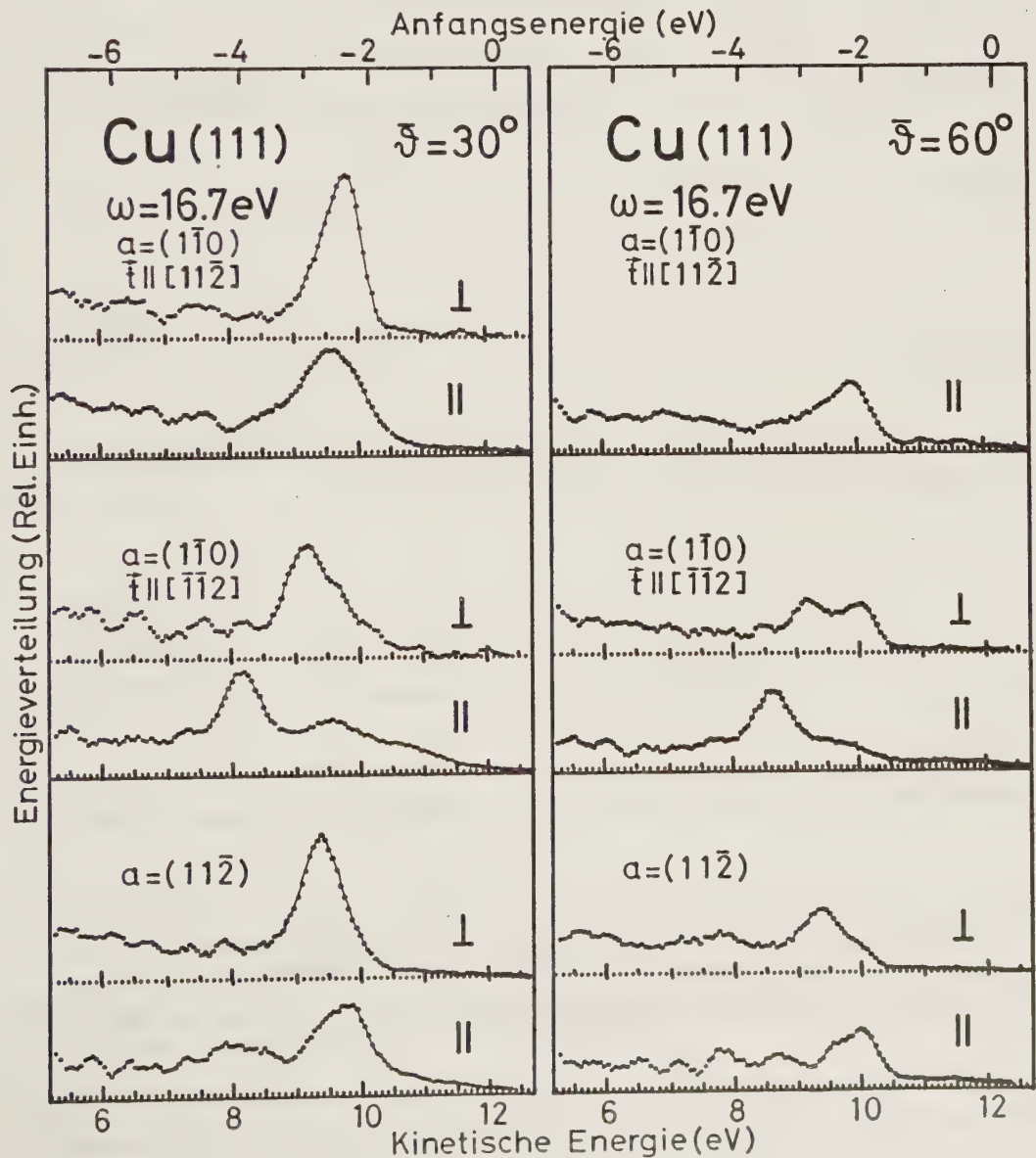


Fig. 8

Die gemessenen Energieverteilungskurven hängen stark von der Qualität der Probenoberfläche ab. Bei frisch eingebauter, im UHV nicht weiter gereinigter Probe sind alle Spektren für gleiches  $\vartheta$  praktisch identisch: Auf einem gleichmäßigen Untergrund mit kinetischen Energien zwischen 0 eV und dem durch die Fermienergie gegebenen hochenergetischen Ende, werden einige schwache Strukturen beobachtet, die jedoch keine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichtes zeigen. Es handelt sich hierbei um Elektronen, die an den Oberflächenverunreinigungen inelastisch oder auch quasielastisch gestreut wurden. Argon-Ionen-Beschuß und anschließendes Ausheizen der Probenoberfläche beseitigt diese Bedeckungen und gestattet die Aufnahme der gezeigten Spektren. Eine einmal im UHV gereinigte Kupfer-Probe ist dann allerdings über mehrere Tage stabil: Zwei Spektren, von denen eines innerhalb weniger Stunden nach dem Ausheizen der Probe und das andere erst zwei Tage später gemessen wurde, zeigen nur geringfügige Unterschiede. Die prominenten Strukturen, die nachfolgend zur Interpretation herangezogen werden, sind hingegen identisch. Erst nach typischerweise einer Woche hat der Anteil der gestreuten Elektronen soweit zugenommen, daß ein neuer Reinigungszyklus vorgenommen werden muß.

Die erwähnte Gleichheit der Spektren bei kontaminierter Probenoberfläche, vor allem auch hinsichtlich ihrer Amplitude, wie auch die weitgehende Identität äquivalenter Energieverteilungskurven, die mit verschiedenen Detektoren auch bei sauberer Probenoberfläche gemessen wurden, kann als Indiz dafür genommen werden, daß die Quantenausbeute der verwendeten Kanalelektronenvervielfacher praktisch gleich und vermutlich in der Größenordnung von 100 % ist. <sup>23</sup>

---

Fig. 9 (Gegenüberliegende Seite oben) Hochenergetischer Bereich der winkelaufgelösten Energieverteilungskurven für eine Cu (001) Oberfläche bei  $\omega = 21,2$  eV; Kristallorientierung wie Fig. 3.

Fig. 10 (Gegenüberliegende Seite unten) Hochenergetischer Bereich der winkelaufgelösten Energieverteilungskurven für eine Cu (111) Oberfläche bei  $\omega = 21,2$  eV; Kristallorientierung wie Fig. 4

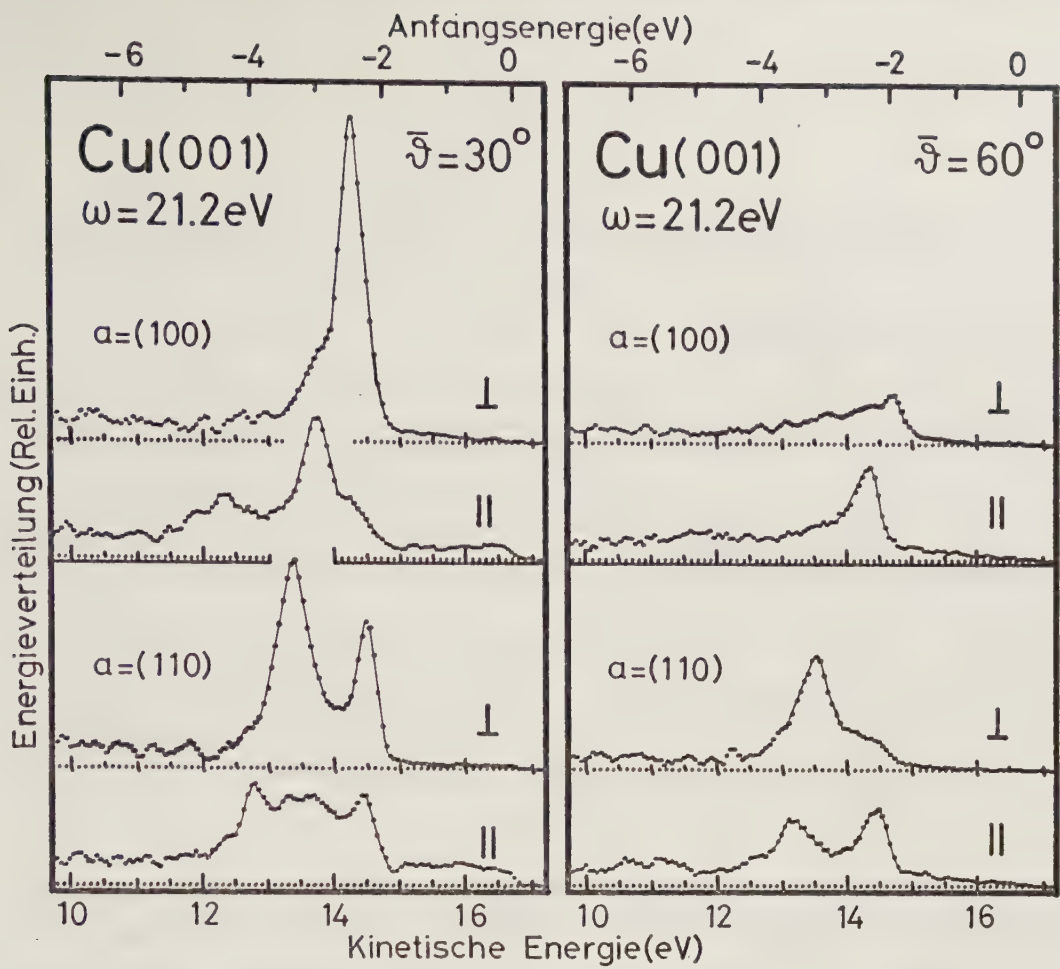


Fig. 9

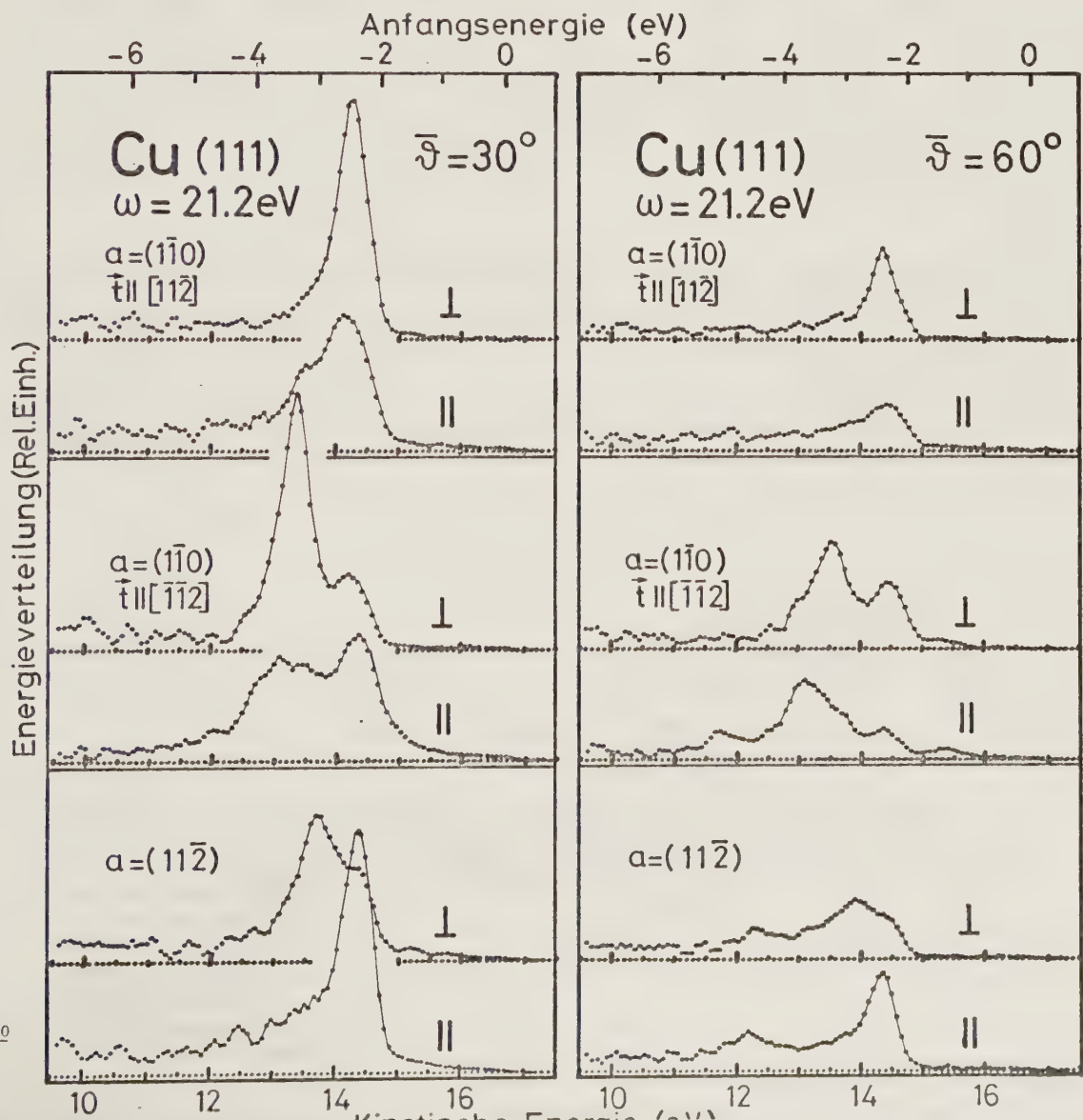


Fig. 10

## 5. Vergleich der Energieverteilungskurven mit der Bandstruktur

### 5.1 Bandstruktur von Kupfer

Die Interpretation der Meßergebnisse erfolgt auf der Grundlage der Bandstruktur für Kupfer von Burdick.<sup>14</sup> Diese ist für 89 Punkte eines achtundvierzigstels der Brillouin-Zone berechnet. Da die in den winkelaufgelösten Photoemissionsspektren beobachteten Übergänge im allgemeinen an beliebigen Punkten zwischen diesen tabellierten Stützpunkten stattfinden, werden die zur Interpretation der Messungen benötigten Eigenwerte für dichtliegende Punkte des  $k$ -Raums an Hand der von Smith und Mattheiss<sup>12</sup> mit Hilfe eines kombinierten Interpolationsschemas duplizierten Bandstruktur ermittelt. Das Schema benutzt 5 d-Funktionen und 4 ebene Wellen und hat 16 anpaßbare Parameter, die von Smith und Mattheiss aus den Burdickschen Eigenwerten für die Punkte und Achsen hoher Symmetrie bestimmt wurden. Damit reproduziert dieses Interpolationsschema diese Bandstruktur in ihren 9 niedrigsten Eigenwerten an beliebigen Punkten des  $k$ -Raums.

Ein Vergleich mit de Haas-van-Alphen und piezooptischen Messungen sowie winkelaufgelösten polarisationsabhängigen Photoelektronen-Spektren im nahen U.V. führte dazu, daß einige Parameter des Interpolationsschemas neu justiert werden mußten,<sup>9</sup> um eine Übereinstimmung zu den genannten Experimenten herzustellen. Diese korrigierte Bandstruktur ist in Fig. 12 in einer eindimensionalen Darstellung gezeigt und soll als Ausgangspunkt für die Diskussion der Meßkurven in den Figuren 3 bis 10 dienen. Die Lage der Punkte und Achsen im  $k$ -Raum ist in der in Fig. 11 dargestellten Brillouinzone für das fcc Gitter angegeben.

Für die weitere Diskussion benötigen wir allerdings die Darstellung des dreidimensionalen  $E(\vec{k})$ -Verlaufs, die üblicherweise in der Form von Flächen konstanter Energie erfolgt. Wenn wir jedoch von der endlichen azimuthalen Auflösung der gemessenen Spektren absehen, genügt tatsächlich eine zweidimensionale Darstellung, da wir davon ausgehen können, daß die Tangentialkomponente  $\vec{t}$  des Kristallimpulses eines Elektrons beim Durchtritt durch die

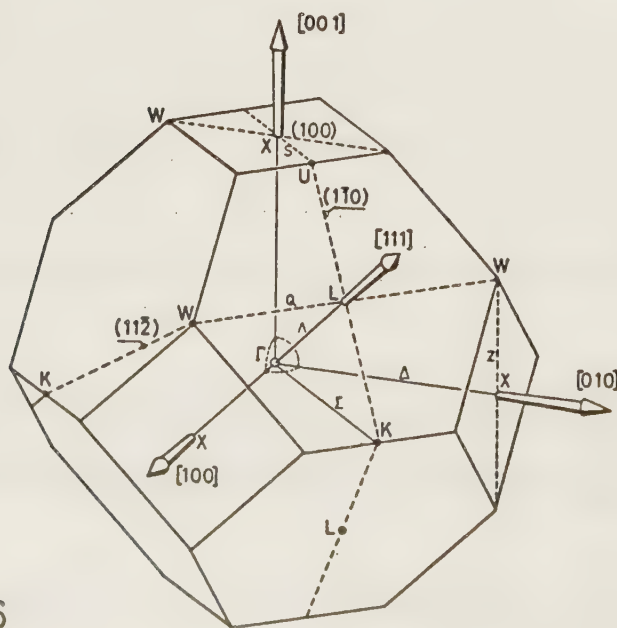
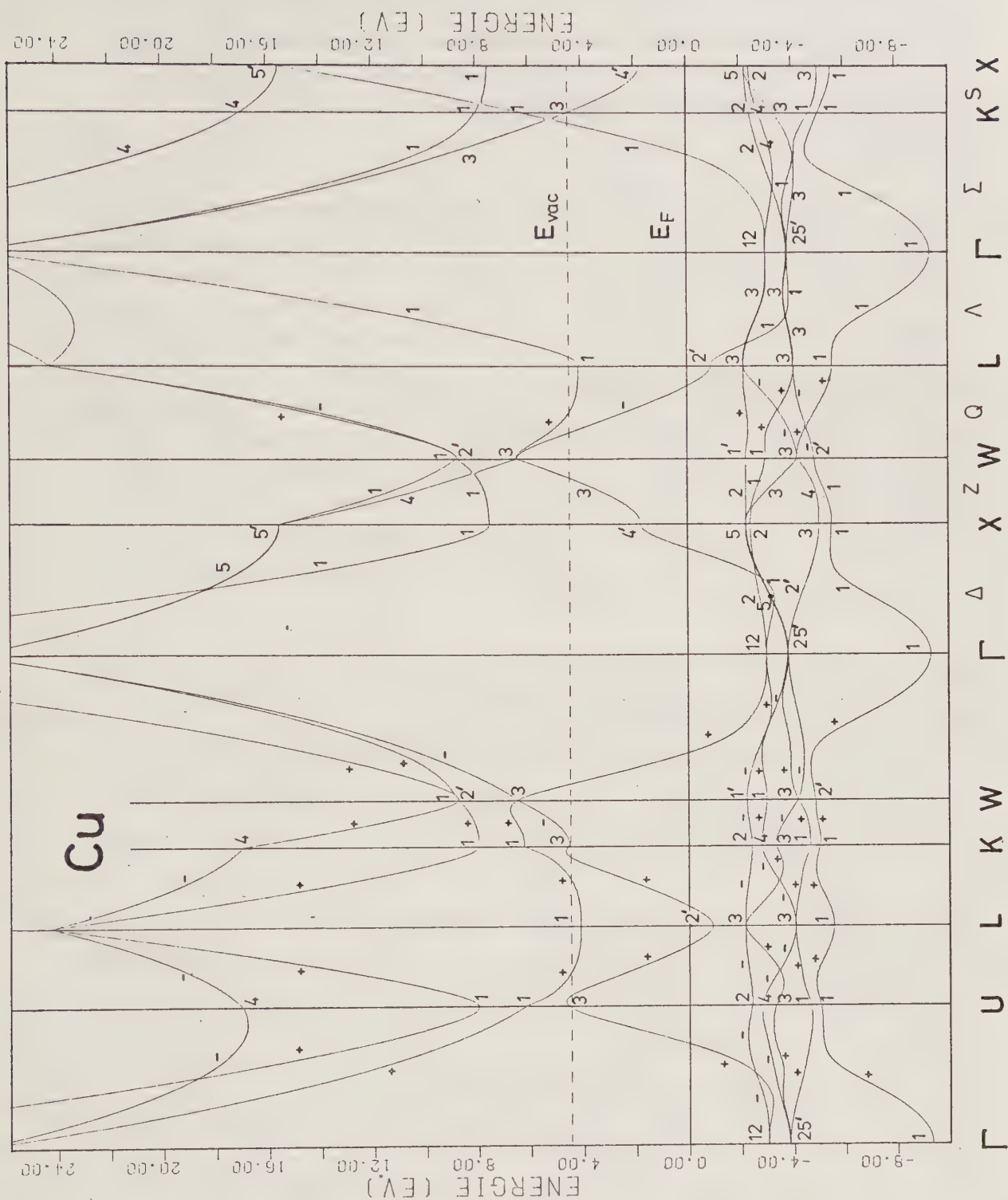


Fig. 11

Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Die gestrichelten Linien geben die Schnittebenen durch die Zone an, für welche nachfolgend die Energiekonturen gezeigt werden.



**Fig. 12** Bandstruktur von Kupfer, errechnet mit dem kombinierten Interpolationsschema nach Smith und Mattheiss (Ref. 12), welche die Parameter des Interpolationsschemas aus den Eigenwerten der Burdickschen Bandstruktur (Ref. 14) an den Punkten hoher Symmetrie ermittelt haben. Diese Parameter wurden teilweise nochmals abgeändert, um eine bessere Übereinstimmung mit "klassischen" Experimenten herzustellen (Ref. 9 und 13)

Oberfläche erhalten bleibt. Das heißt insbesondere, daß sich das Elektron im Inneren des Kristalls und im Vakuum in derselben Ebene bewegt, die durch  $\vec{t}$  und die Oberflächennormale aufgespannt wird. Die experimentell vorgegebenen Ausfallsebenen legen deshalb die für die Interpretation der Messungen relevanten Schnittebenen durch die Brillouin-Zone fest. Wir werden im folgenden die Schnitte der Flächen konstanter Energie mit diesen Ebenen betrachten.

Zwei Beispiele solcher Schnitte sind in Fig. 13 für die Ausfallsebene  $a = (100)$  und in Fig. 14 für  $a = (110)$  gegeben. Dabei ist jeweils eine  $(001)$  Oberfläche angenommen. Neben dem dick gezeichneten Rand der Brillouin-Zone ist in gleicher Strichstärke die Kontur der Fermienergie eingetragen. Die dünnen Linien sind die Konturen für die Bänder Nr. 7 (strichpunktiert), 8 (durchgezogen) und 9 (gestrichelt). Dabei geben die Nummern analog zu Burdick<sup>14</sup> die Reihenfolge der Eigenwerte bei der Sortierung nach ihrer Größe an. Für jedes Band sind zwei Energien angegeben: 9 eV und 19 eV oberhalb der Fermienergie. Diese beiden Energien können als stellvertretend betrachtet werden für Endzustände, wie sie bei der Einstrahlung von Licht mit  $\omega \approx 11.6$  bzw. 21.2 eV durch Übergänge aus den flachen d-Bändern bevölkert werden. Die Energiekonturen sind näherungsweise Abschnitte von Kreisbögen um die verschiedenen  $\Gamma$ -Punkte im ausgedehnten Zonenschema. Nur an den Schnittpunkten verschiedener Kreise zu derselben Energie treten Abweichungen von der Kreisform auf, es entstehen Aufspaltungen.

Weiterhin sind auf den Energiekonturen die Stellen durch dicke Punkte markiert, für welche  $(\hbar^2 t^2 / 2m) / E_{\text{kin}} = \sin^2 30^\circ$  ist, wobei die Austrittsarbeit  $\phi = 4.5$  eV angenommen ist. Das heißt, Elektronen in diesen Zuständen haben die zu ihrer Energie passende Tangentialkomponente  $\vec{t}$  des Impulses, um den Kristall unter einem Polwinkel von  $\vartheta = 30^\circ$  zu verlassen, sofern sie die Oberfläche erreichen. Der Pfeil markiert die Gruppengeschwindigkeit der Zustände zur Oberfläche hin. Die Tangentialkomponente  $\vec{t}$  des Impulses wird durch den Abstand des Zustandes von der Mittelachse durch  $\Gamma$  gegeben.

Bei dieser Betrachtungsweise ist jedoch Vorsicht geboten: die Elektronen aus den Zuständen, die mit 000 markiert sind, können den Kristall, wie beschrieben, in einem Emissionsprozeß nullter Ordnung verlassen. Für Elektronen, die aus Zuständen mit höherer Indizierung stammen, z. B.  $1\bar{1}1$  oder  $0\bar{2}0$ , ist eine Emission nullter Ordnung nicht möglich. Die Tangentialkomponente ihres Impulses, bezogen auf den  $\Gamma$ -Punkt im Mittelpunkt der Kugel konstanter Energie ist zu groß, um den Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche unter Energieerhaltung bewerkstelligen zu können. Erst die Hinzunahme eines reziproken Oberflächengittervektors  $\vec{G}^0$ , der im vorliegenden Fall gleich der Tangentialkomponente eines reziproken Volumengittervektors  $\vec{G}$  ist, erlaubt die Emission des Elektrons. Die betreffenden Zustände sind mit den Indizes hkl dieses Gittervektors  $\vec{G}_{\text{hkl}}$  markiert. Die Elektronenemission höherer Ordnung wird in der Literatur als "Mahan Secondary Cones"<sup>4</sup> bezeichnet. Es steht zu erwarten, daß diese Prozesse höherer Ordnung mit geringerer Intensität auftreten als die Emission nullter Ordnung. Ein Argument für diese Annahme sind die Verhältnisse bei der Beugung langsamer Elektronen (LEED), wo die Elektronen des Primärstrahls, welche ungebeugt in den Kristall eindringen, also der Brechung nullter Ordnung

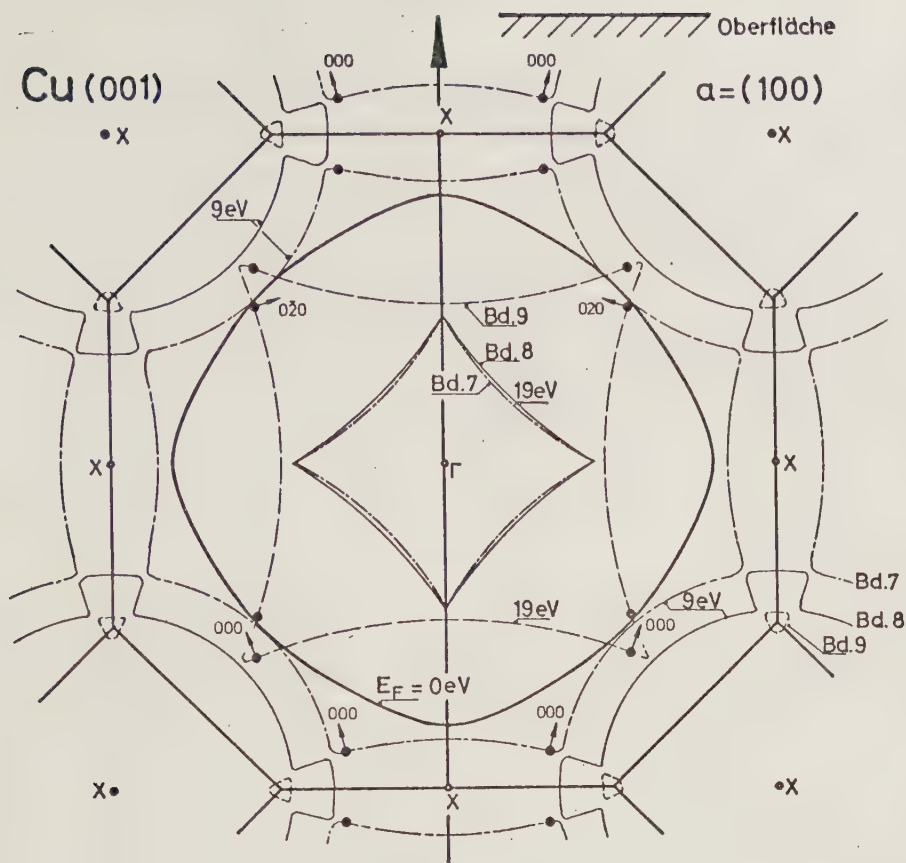


Fig. 13

Konturen konstanter Endenergie für Kupfer in der (100) Ebene. Es werden die Endenergien  $E_f = 9 \text{ eV}$  bzw.  $19 \text{ eV}$  für die Bänder Nr. 7 ..... und Nr. 8 ..... und Nr. 9 ..... gezeigt. Die geschlossene, dick gezeichnete Kontur gehört zur Fermienergie  $E_F$ . Die ausgefüllten Kreise geben die Lage der Endzustände an, die unter Erhaltung der Tangentialkomponente des Kristallimpulses zu Elektronenemission unter  $\vartheta = 30^\circ$  zur [001] Oberflächennormalen führen können, sofern ihre Gruppengeschwindigkeit (kleine Pfeile) zur Oberfläche zeigt. Die [001] Oberflächennormale zeigt noch oben.

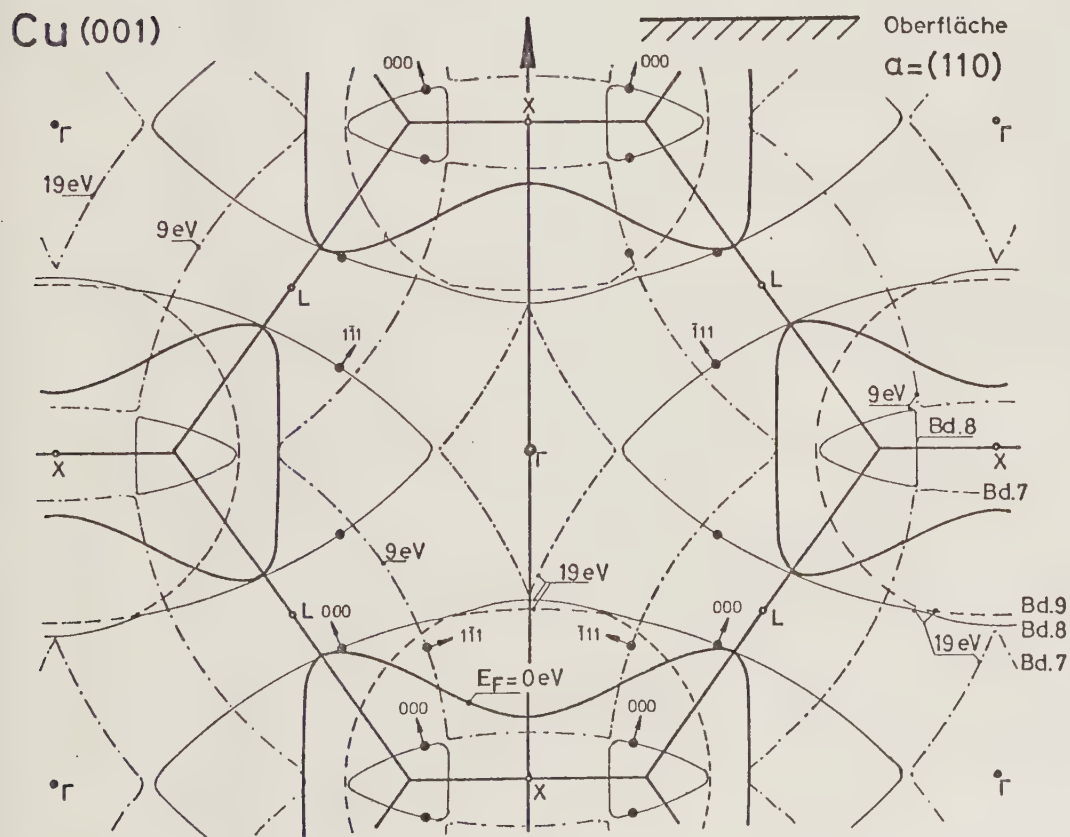


Fig. 14

Kontur konstanter Endenergie für Kupfer in der (110) Ebene. Die zur Fermienergie gehörende Kontur zeigt in dieser Ebene die bekannte Form von "Hundeknochen". Sonst wie Fig. 13

entsprechen, sich gegenüber den elastisch gebeugten Elektronen in einer großen Zahl von inelastisch zurückgestreuten Elektronen bemerkbar macht.<sup>24</sup> Ein zweiter Grund, weshalb diese Elektronen aus den "Secondary Cones" im untersuchten Energiebereich nur mit geringer Intensität beobachtet werden können, liegt in den geometrischen Verhältnissen: Ein freies Elektron mit einem so großen  $\vec{k}$ , daß es mit Beugung höherer Ordnung austritt, hat gleichzeitig eine große Komponente seiner Gruppengeschwindigkeit parallel zur Oberfläche. Damit ist bei gegebener endlicher freier Weglänge die Wahrscheinlichkeit, daß es den Kristall ungestreut verläßt, ebenfalls kleiner, als es bei einem Elektron der Fall ist, das nahezu senkrecht auf die Oberfläche zuläuft.

## 5.2 Energiekonturen in den Spiegelebenen

In den Fign. 15 - 18 sind die Energiekonturen für eine Auswahl von Spiegelebenen und Bändern, die für die Interpretation der Meßkurven von Bedeutung sind, aufgetragen. Die Oberfläche liegt in allen Figuren in Richtung des Pfeiles. Die dicken Linien geben auch hier den Rand der Brillouin-Zone und die Fermienergie an, letztere ist an einigen Stellen zur besseren Klarheit der Figuren nur gestrichelt gezeichnet. Die dünnen Linien geben in Schritten von 2 eV die Schar der kinetischen Energien an, mit denen die Elektronen aus diesen Zuständen den Kristall verlassen, wobei die Austrittsarbeit  $\Phi = 4.5$  eV angenommen ist. Als breite Zonen, deren Rand gestrichelt ist, sind die Gebiete eingetragen, für welche die Elektronen in den Analysator-Fenstern unter  $\bar{\vartheta} = 30^\circ$  bzw.  $60^\circ$  beobachtet werden. Dabei ist eine endliche Winkelauflösung von  $\Delta\vartheta = \pm 7^\circ$  angenommen. Die Schraffur an der Grenze dieser Bereiche gibt die Endenergien in Abständen von 0.2 eV an. Innerhalb der Bereiche sind mit dicker Linie und Markierungssymbolen die Orte angegeben, an denen direkte Übergänge mit gegebener Photonenenergie von einem der sechs Anfangsbänder in das gezeichnete Endband stattfinden können. Die Symbole stehen für die Photonenenergie  $\omega$ :  $\diamond \cong 10.2$  eV,  $\circ \cong 11.6$  eV,  $\bigcirc \cong 16.7$  eV und  $\triangle \cong 21.2$  eV.

Die Zeichen  $\oplus$  und  $\ominus$  innerhalb der Symbole repräsentieren die Parität der beteiligten Anfangszustände bezüglich Spiegelung an der Spiegelebene, die die Zeichenebene ist. Die Parität des am Übergang beteiligten Endbandes kann ebenfalls nur  $\oplus$  oder  $\ominus$  bezüglich Spiegelung an dieser Ebene sein. Damit kann sofort für jeden der gezeichneten Übergänge die Auswahlregel eindeutig angegeben werden: Parallele Polarisation ( $\parallel$ ) des eingestrahlten Lichtes ist nötig, damit das Matrixelement  $\langle \oplus | \vec{A} \cdot \vec{p} | \oplus \rangle \neq 0$  bzw.  $\langle \ominus | \vec{A} \cdot \vec{p} | \ominus \rangle \neq 0$  und senkrechte Polarisation ( $\perp$ ), damit  $\langle \ominus | \vec{A} \cdot \vec{p} | \oplus \rangle \neq 0$  bzw.  $\langle \oplus | \vec{A} \cdot \vec{p} | \ominus \rangle \neq 0$  ist. Bei den in den Fign. 15 bis 18 gezeichneten Fällen handelt es sich bezüglich der Endzustände jeweils um Freie-Elektronen-Bänder mit kugelförmigen Flächen konstanter Energie, wobei die Mittelpunkte der Kugeln in der Zeichenebene liegen und die Zustände somit  $\oplus$  Parität bezüglich Spiegelung an der Zeichenebene aufweisen. Damit geben die Symbole in den Konturen für die Übergänge unmittelbar die Auswahlregeln an:  $\oplus$  steht für Übergänge, die nur bei  $\parallel$  Polarisation und  $\ominus$  für solche, die nur bei  $\perp$  Polarisation erlaubt sind.

Die ausgefüllten Symbole stehen für solche Übergänge, die zu Zuständen führen, deren Grup-

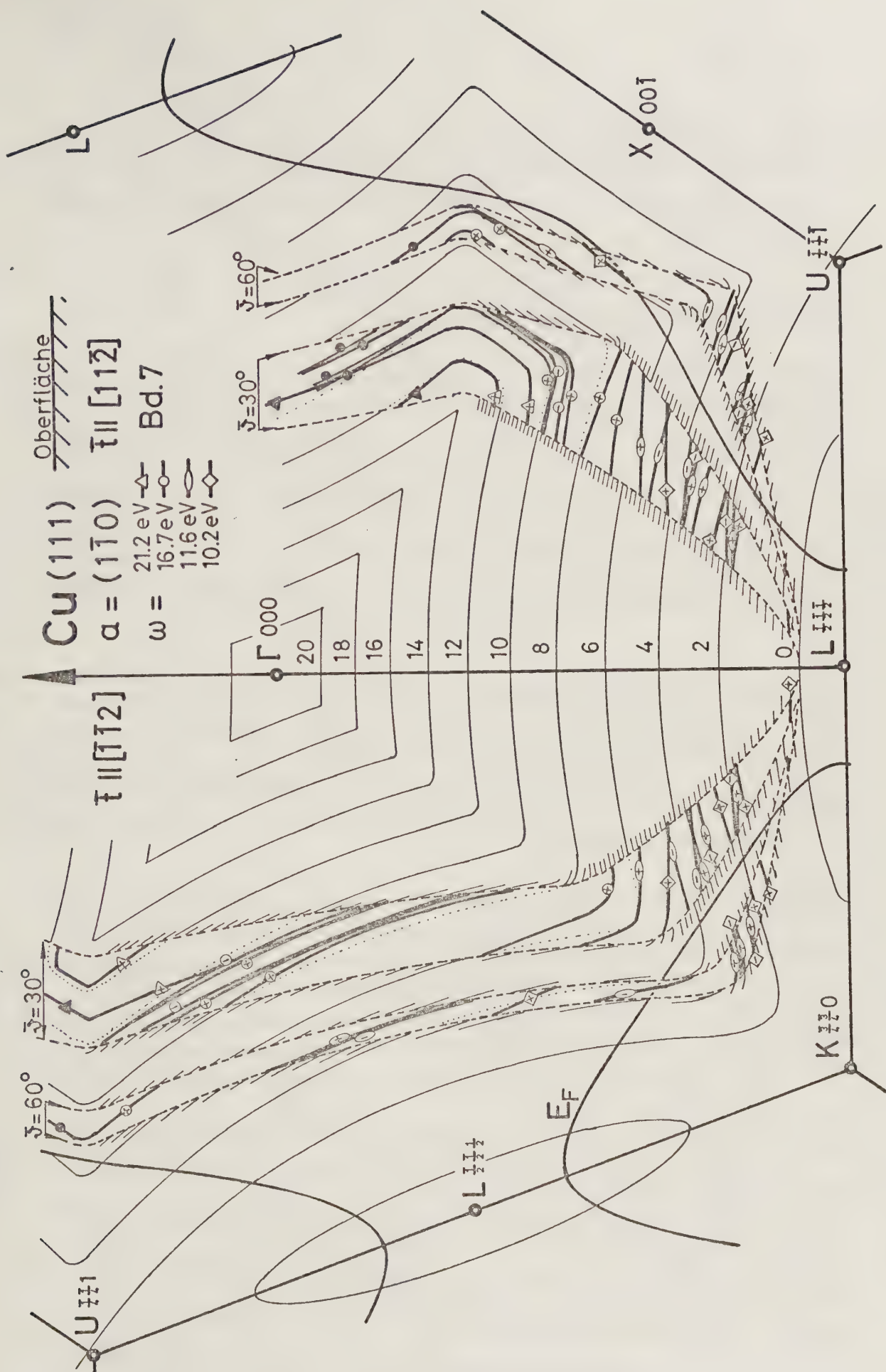


Fig. 15 Energiekonturen in der  $(1\bar{1}0)$  Spiegelebene für das Endband Nr. 7. Die beiden Halbebenen links und rechts der  $[111]$  Oberflächennormalen (großer Pfeil in der Mitte) sind nicht äquivalent zueinander. Nähere Einzelheiten siehe Text auf Seite 30.

pengeschwindigkeit von der Oberfläche weg zeigt, so daß sie nicht beobachtet werden können. Da das Band Nr. 6 nur teilweise besetzt ist, muß für die Differenzenergie mit diesem Band die Lage der Fermienergie berücksichtigt werden: Unbesetzte Anfangszustände sind gepunktet eingetragen.

### 5.3 Elektronenemission nullter und höherer Ordnung

Anschließend wollen wir im einzelnen die Voraussagen, die aus den Energiekonturen für die Energieverteilungskurven gemacht werden, mit den Experimenten vergleichen. Dabei erwarten wir allerdings nicht, daß alle Übergänge auch experimentell gefunden werden, die aufgrund der  $E(\vec{k})$ -Konturen möglich wären. Wie schon oben erwähnt wurde, erwarten wir von der Elektronenemission höherer Ordnung nur schwache Beiträge, d. h. die Endzustände, für welche die Mittelpunkte der entsprechenden  $E(k)$ -Kreise nicht auf der Oberflächennormalen liegen, werden nur wenig zur Energieverteilungskurve beitragen. Weiterhin variiert der Betrag des Matrixelementes für Anregung aus verschiedenen Anfangszuständen sehr stark, so daß auch deswegen manche Übergänge eventuell nicht gesehen werden können.

Umgekehrt jedoch erwarten wir, daß alle experimentell gefundenen Strukturen, die auf elastisch emittierte Elektronen zurückzuführen sind, d. h. die eine deutliche Polarisationsabhängigkeit zeigen, sich den theoretisch möglichen Übergängen im Rahmen gewisser energetischer Abweichungen zuordnen lassen, wobei die Parität des Anfangs- und Endzustandes dem beobachteten Polarisationsverhalten entsprechen muß. Grundsätzlich erwarten wir für die intensive Emission in Nullter Ordnung maximal vier Übergänge für  $\parallel$  Polarisation und zwei Übergänge mit  $\perp$  Polarisation.

Wir erwarten außerdem, daß Übergänge, die für eine bestimmte Oberflächenorientierung und Ausfalls-Halbebene bei  $\bar{\vartheta} = 30^\circ$  mit hoher Intensität auftreten, auch bei  $\bar{\vartheta} = 60^\circ$  deutlich beobachtet werden (und umgekehrt), sofern sie dort theoretisch erlaubt sind. Dasselbe gilt auch für den Vergleich entsprechender Spektren mit verschiedenen, aber benachbarten Photonenenergien. Der Grund hierfür ist, daß die emittierten Elektronen in diesem Fall von Zuständen stammen, die im  $k$ -Raum benachbart sind und deren Übergangsmatrixelemente im Rahmen ihrer  $\vec{k}$ -Abhängigkeit zwar variieren, jedoch von derselben Größenordnung bleiben.

Die Breite der experimentell beobachteten Strukturen kann gleichfalls für die eindeutige Zuordnung zu den von den  $E(\vec{k})$ -Konturen vorausgesagten Übergängen herangezogen werden: Solche Übergänge, für welche die Kontur der konstanten Energiedifferenz parallel zu einer Kontur konstanter Endenergie verläuft, d. h. bei denen das Anfangsband flach ist, liefern schmale, scharfe Peaks; Übergänge, deren Energiedifferenz-Kontur einen weiten Bereich von Endenergien schneidet, geben Anlaß zu einem breiten Peak in der Energieverteilungskurve. Solche Beiträge sind z. B. für Übergänge aus dem  $sp$ -Band zu erwarten, das, nach einer (nicht ganz korrekten) Behandlung im Rahmen des "Nahezu Freien Elektron" (NFE) Modells, für eine rechteckige Energieverteilungskurve der winkelintegrierten Photoelektronen verantwortlich sein sollte.<sup>9</sup>

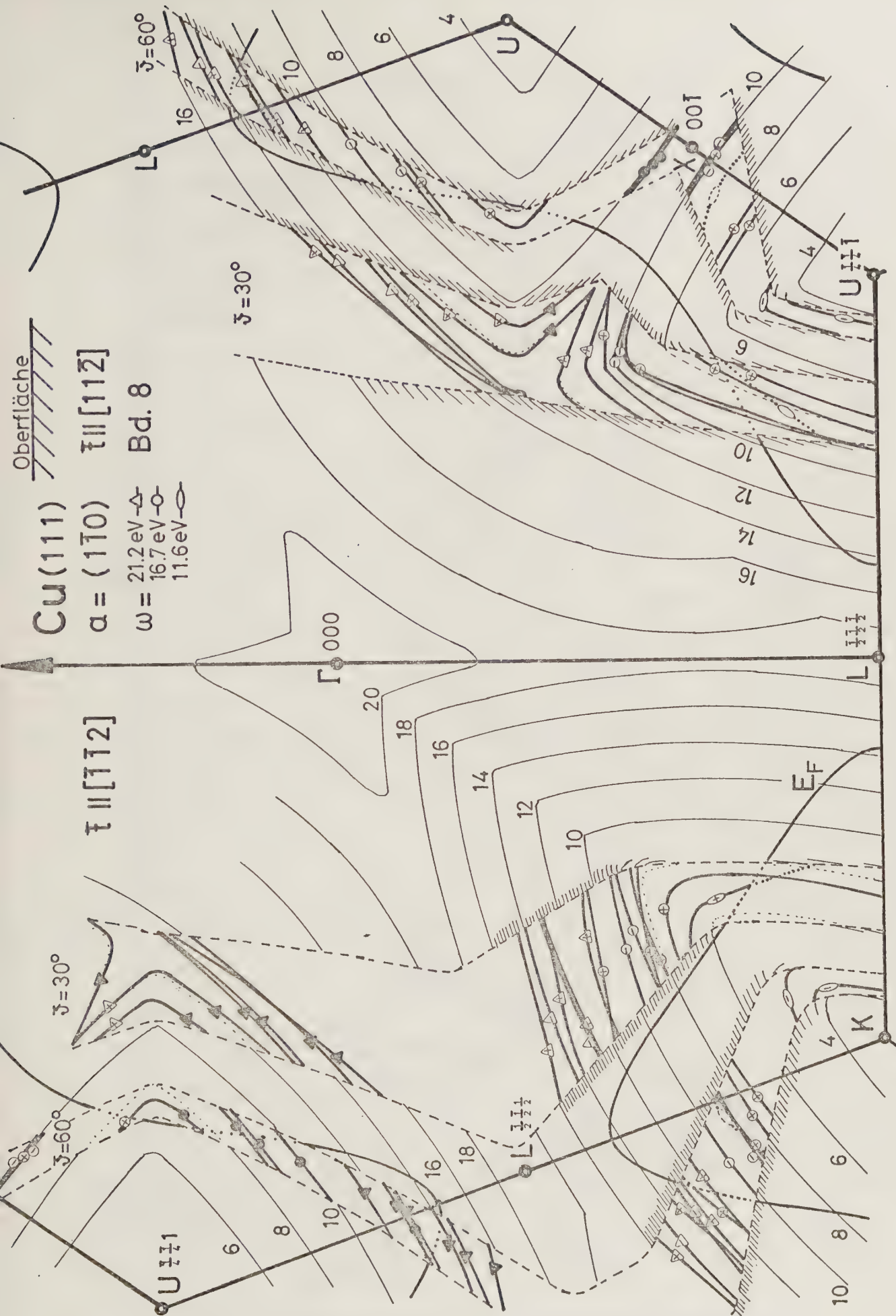


Fig. 16 Energiekonturen in der  $(1\bar{1}0)$  Ebene für das Endband Nr. 8. Es ist derselbe Ausschnitt wie in Fig. 15 gezeichnet.

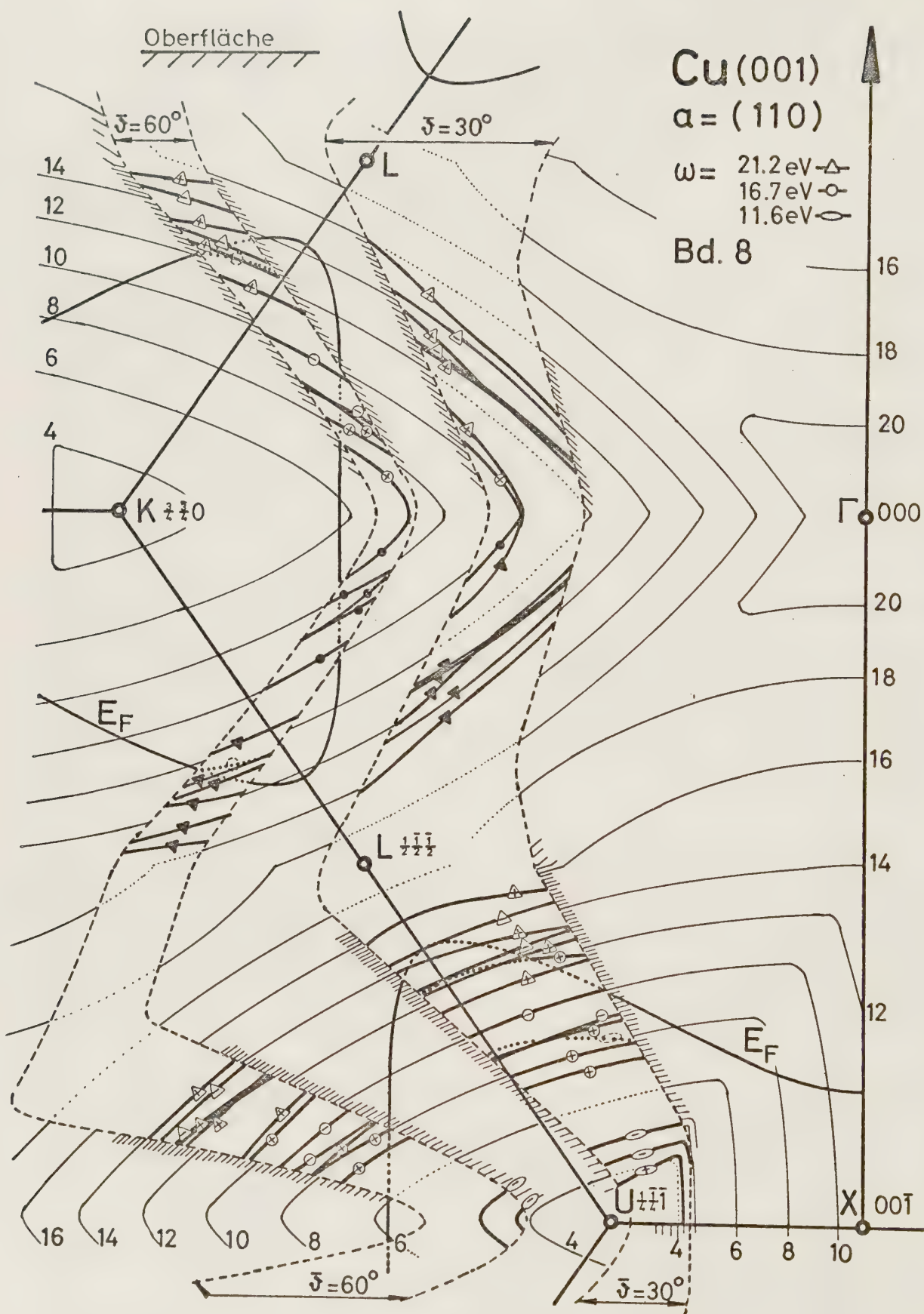


Fig. 17 Energiekonturen in der (110) Spiegelebene für das Endband Nr. 8. Die Ebene ist äquivalent zur (110) Ebene in Fig. 16, die Austrittsbereiche der Elektronen sind hier jedoch für die (001) Oberfläche eingetragen. Die zweite, nicht gezeichnete Halbebene liegt in diesem Fall spiegelsymmetrisch zur Oberflächennormalen.

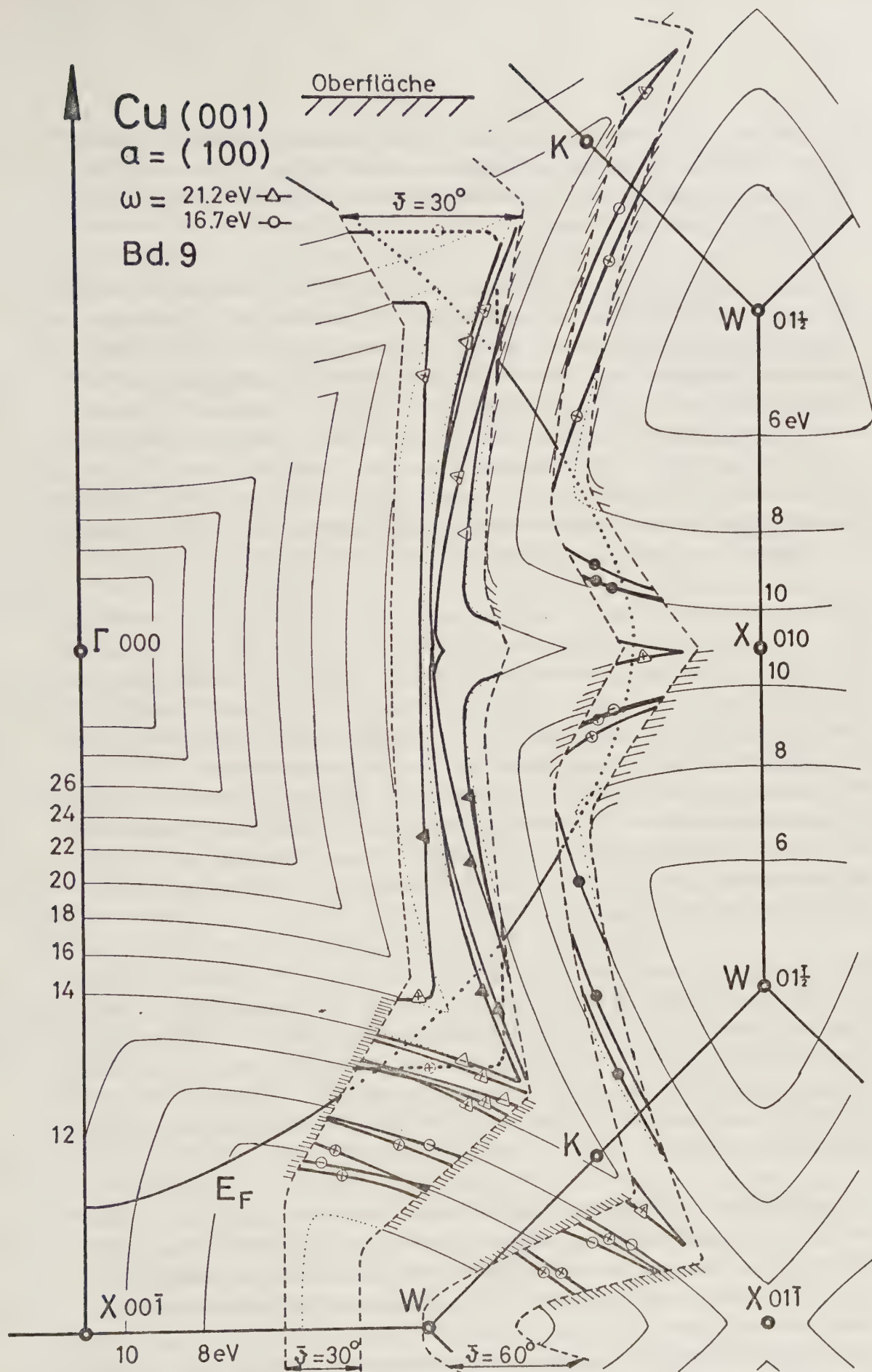


Fig. 18 Energiekonturen in der (100) Spiegelebene für Endband Nr. 9. Auch hier liegt die zweite Halbebene spiegelsymmetrisch zur [001] Oberflächennormalen (Großer Pfeil).

Diese Kriterien für die polarisationsabhängigen Strukturen schließen willkürliche Zuordnungen praktisch aus. Das Verfahren soll zunächst für den Fall der (111) Oberfläche bei  $\omega = 10.2$  eV, Ausfallsebene  $a = (1\bar{1}0)$  und den entsprechenden Energieverteilungskurven für  $\omega = 11.6$  eV erläutert werden.

In Fig. 4, oben, wird bei  $\omega = 10.2$  eV für  $a = (1\bar{1}0)$  und  $\vec{t} \parallel [11\bar{2}]$  sowohl mit  $\vartheta = 30^\circ$  als auch mit  $\vartheta = 60^\circ$  für  $\perp$  Polarisation ein scharfer Peak bei 3.2 eV bzw. 3.3 eV kinetischer Energie beobachtet. Beide Peaks werden von den Energiekonturen in Fig. 15 für diese Photonenenergie (  ) mit leichter energetischer Abweichung bei  $E_{\text{kin}} = 3.6$  eV und einer Halbwertsbreite  $\leq 0.1$  eV mit der richtigen  $\ominus$  Parität vorausgesagt. In beiden Energieverteilungskurven gibt es außerdem je einen weiteren, etwas breiteren Peak für  $\vartheta = 30^\circ$ , bei 2.1 eV mit 0.4 eV Halbwertsbreite und für  $\vartheta = 60^\circ$  bei 2.5 eV mit 0.3 eV Halbwertsbreite, die beide genau mit den Voraussagen der Energiekonturen übereinstimmen. Das Intensitätsverhältnis der Peaks ist für die beiden betrachteten Spektren unterschiedlich, worin sich die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit des Übergangsmatrixelementes widerspiegelt.

In den entsprechenden Energieverteilungskurven bei  $\parallel$  Polarisation tritt für  $\vartheta = 30^\circ$  bei  $E_{\text{kin}} = 4.0$  eV ein 1.1 eV breites Maximum auf, das jedoch für  $\vartheta = 60^\circ$  fehlt. Hierbei handelt es sich um Übergänge aus dem obersten besetzten, sp-ähnlichen Band mit  $\oplus$  Parität. Für  $\vartheta = 30^\circ$  reichen die Anfangszustände aus diesem Band bis fast an die Fermienergie heran. Für  $\vartheta = 60^\circ$  sind die Anfangszustände, die zur Emission in nullter Ordnung einen Beitrag liefern könnten, nicht mehr besetzt. Die in der Verteilungskurve für  $\vartheta = 60^\circ$  am hochenergetischen Ende bei genauem Hinsehen zu erkennende schwache Struktur ist der Elektronenemission höherer Ordnung zuzurechnen. In Fig. 15 ist die nahezu parallel zur Kontur der Fermienergie verlaufende Energiedifferenz-Kontur in der Nähe des X-Punktes für diesen Beitrag verantwortlich. Auf die Elektronen-Emission höherer Ordnung wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

In den Energieverteilungskurven für  $\vec{t} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  in Fig. 4, mitte, wird für das untere d-Band mit  $\ominus$  Parität die schon in der anderen, bisher betrachteten Halbebene beobachtete Tendenz wiederholt. Hier sind Übergänge aus diesem Band für  $\vartheta = 30^\circ$  nicht, für  $\vartheta = 60^\circ$  andeungsweise bei  $E_{\text{kin}} = 2.5$  eV zu beobachten. Der Peak für das obere Band mit  $\ominus$  Parität tritt sowohl für  $30^\circ$  als auch für  $60^\circ$  mit genau der richtigen kinetischen Energie von 2.95 eV auf. Die schwache Struktur im Spektrum mit  $\parallel, 60^\circ$  bei 4 eV ist wiederum der Brechung höherer Ordnung zuzurechnen.

Die weiteren Strukturen in den diskutierten Spektren, insbesondere auch der breite Peak bei 3.1 eV, der in den  $\parallel$  Spektren deutlich sichtbar und in dem  $\perp$  Spektrum unter den scharfen, hohen Peaks verdeckt ist, hängen sehr vom Zustand der Probenoberfläche ab und werden deshalb an Oberflächenverunreinigungen quasielastisch gestreuten Elektronen zugerechnet, die ursprünglich an anderen Stellen der Brillouinzone angeregt wurden, wo das oberste d-Band sehr flach ist und somit eine große Anzahl von Elektronen dieser Energie produziert werden. Ein Indiz hierfür ist, daß der erwähnte breite Peak bei 3.1 eV im Laufe einer Woche etwa auf seine doppelte Höhe anwächst, aber nach  $\text{Ar}^+$ -Beschuss und Ausheizen wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeht.

Ein ähnliches Verhalten der Energieverteilungskurven findet sich bei  $\omega = 11.6$  eV. Hier ist allerdings zusätzlich der Einfluß einer Aufspaltung der Endzustände zu beobachten: In Fig. 6, mitte rechts, fehlt fast völlig der Peak, der in allen anderen Fällen sehr ausgeprägt zu beobachten war und vom oberen d-Band mit  $\ominus$  Parität stammt. Wie aus den Fign. 15 und 16 zu entnehmen ist, liegen die für die Emission in  $\vec{s} = 60^\circ$ ,  $\vec{t}||[\bar{1}\bar{1}2]$  verantwortlichen Endzustände in der Nachbarschaft der  $\Sigma$ -Achse, auf welcher sich für eine Bandstruktur des "Empty Lattice" die Endbänder Nr. 7 und 8 kreuzen würden. Wegen des gitterperiodischen Potentials spalten sie jedoch auf, und schaffen damit einen energetischen Bereich, für den Emission nullter Ordnung in das Fenster mit  $\vec{s} = 60^\circ$  für  $\vec{t}||[\bar{1}\bar{1}2]$  nicht möglich ist. Experimentell wird dieser Bereich in der Energieverteilungskurve bei einer etwas höheren Energie gefunden, als er theoretisch vorausgesagt wird: Das schwach ausgeprägte Maximum bei  $E_{\text{kin}} = 4.2$  eV ist dem Übergang von dem unteren d-Band mit  $\ominus$  Parität in das Band Nr. 7 zuzuordnen, obwohl es nach Fig. 15 nicht für Emission nullter Ordnung auftreten sollte, während der in Fig. 16 für Übergänge von dem oberen d-Band mit  $\ominus$  Parität in das Band Nr. 8 bei  $E_{\text{kin}} = 4.7$  eV vorhergesagte Peak nicht auftritt. Eine leichte energetische Verschiebung der theoretisch vorhergesagten Endbänder nach oben würde diese Diskrepanz ausräumen.

Die Vermutung, daß die Bandstruktur in der Umgebung des X-Punktes einer Korrektur bedarf, wird auch durch die Auswertung der Energieverteilungskurven für die Cu (001) Oberfläche unterstützt: Hier ist bei Anregung mit  $\omega = 11.6$  eV und insbesondere mit  $\omega = 10.2$  eV eine deutliche Abweichung zwischen den Messungen und den Voraussagen der Energiekonturen festzustellen: In Fig. 3 sind neben dem kastenförmigen Untergrund mit einem breiten Höcker bei 3.2 eV, der allen Kurven gemeinsam ist, deutliche polarisationsabhängige Strukturen zu beobachten, die weder von den Energiekonturen in Fig. 18 für  $a = (100)$  bzw. in Fig. 17 für  $a = (110)$  noch für Übergänge nach dem nicht gezeichneten unteren Endband Nr. 7 vorausgesagt werden. Gleiches gilt für den Peak bei  $E_{\text{kin}} = 2.4$  eV in Fig. 5, unten rechts, für  $a = (110)$ , der nur im  $\parallel$  Spektrum auftritt.

Die Folgerung aus diesen Diskrepanzen ist, daß in der vorliegenden Bandstruktur die Zustände des 7. und 8. Bandes in der Nachbarschaft von  $X_1$  bzw.  $K_1$  und  $W_1$  zu hoch liegen, wobei Energiefehler bis zu 1 eV denkbar sind. Für diesen Bereich gibt es bisher auch noch keine eindeutige Vorhersage,<sup>12</sup> so daß die beobachtete Abweichung nicht überraschend ist. Der von Smith und Mattheiss alternativ angegebene Parametersatz<sup>25</sup> gibt für diesen Bereich um den X-Punkt eine graduell bessere Übereinstimmung, wie sich auch die oben erwähnte geringfügige Abweichung für das obere  $\ominus$  Band für (111) Oberfläche und  $\vec{t}||[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$  reduziert. Somit kann angenommen werden, daß eine leichte Korrektur der benutzten Parameter die beobachteten Diskrepanzen zum Verschwinden bringen könnte, ohne die ansonsten sehr gute Übereinstimmung zwischen den vorliegenden Messungen und unabhängigen Experimenten<sup>9</sup> einerseits und den Vorhersagen der Bandstruktur andererseits zu zerstören.

In Tabelle II ist der den vorstehenden Ausführungen entsprechende Vergleich der gemessenen Peaks mit den Vorhersagen der Energiekonturen systematisch durchgeführt. Dabei wurden nur die eindeutig auf elastische Emission nullter Ordnung zurückzuführenden Peaks berück-

Tabelle II  
Photoemission nullter Ordnung: Vergleich Experiment -- Theorie

| $\omega$<br>(eV) | $\vartheta$ | Oberfl. | a               | $\vec{t} \parallel$ | p | $E_{kin}$        | $\Delta E$ | Band |     | $E_{kin}$        | $\Delta E$ | Lage in der BZ |      |       | Bemerkungen                                                                                                                   |
|------------------|-------------|---------|-----------------|---------------------|---|------------------|------------|------|-----|------------------|------------|----------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  |             |         |                 |                     |   | experim.<br>(eV) | (eV)       | i    | f   | theoret.<br>(eV) | (eV)       | h              | k    | l     |                                                                                                                               |
| 10.2             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]     | - | 2.1              | 0.4        | 3    | 7   | 2.1              | 0.3        | .31-           | .31- | .53-  | SCHWACH                                                                                                                       |
|                  |             |         |                 |                     | - | 3.2              | 0.25       | 5    | 7   | 3.6              | 0.1        | .25-           | .25- | .51-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 4.0              | 1.1        | 6    | 7   | 4.6              | 1.0        | .21-           | .21- | .60-  |                                                                                                                               |
| 10.2             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]     | - | 2.5              | 0.3        | 4    | 7   | 2.6              | 0.2        | .25-           | .25- | .75-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 3.3              | 0.25       | 5    | 7   | 3.6              | 0.0        | .21-           | .21- | .80-  |                                                                                                                               |
| 10.2             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | 2.95             | 0.4        | 5    | 7   | 3.0              | 0.0        | .47-           | .47- | .18-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 4.7              | 1.2        | 6    | 7   | 4.7              | 0.8        | .46-           | .46- | .07-  |                                                                                                                               |
| 10.2             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | 2.5              | ?          | 4    | 7   | 2.4              | 0.2        | .56-           | .56- | .06-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 2.95             | 0.4        | 5    | 7   | 3.0              | 0.0        | .57-           | .57- | .05-  |                                                                                                                               |
| 10.2             | 30°         | (001)   | (100)           |                     | + | 3.0              | ?          | 4    | 7   | 3.2              | 0.2        | .21            | .00  | .99-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 3.3              | ?          | 5    | 7   | 3.5              | 0.0        | .28            | .00  | .95-  |                                                                                                                               |
| 10.2             | 60°         | (001)   | (100)           |                     | + | 2.7              | ?          |      |     |                  |            |                |      |       | X-GAP<br>X-GAP                                                                                                                |
|                  |             |         |                 |                     | - | 3.35             | 0.4        |      |     |                  |            |                |      |       |                                                                                                                               |
| 10.2             | 30°         | (001)   | (110)           |                     | - | 3.1              | ?          | 4    | 7   | 3.2              | ?          | .21            | .21  | .98-  | AUFSPALTUNG                                                                                                                   |
|                  |             |         |                 |                     | - | "                | "          | 5    | 7/8 | 3.45             | 0.2        | .24            | .24  | .96-  |                                                                                                                               |
| 10.2             | 60°         | (001)   | (110)           |                     | - | 3.15             | 0.5        |      |     |                  |            |                |      |       | X-GAP                                                                                                                         |
| 11.6             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]     | - | 3.7              | 0.3        | 4    | 7   | 3.7              | 0.4        | .25-           | .25- | .59-  | AUFSPALTUNG<br>AUFSPALTUNG<br>AUFSPALTUNG<br>AUFSPALTUNG<br>AUFSPALTUNG<br>AUFSPALTUNG<br>KEINE ENERGIE-<br>KONTUREN<br>X-GAP |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.6              | 0.3        | 5    | 7   | 4.9              | 0.0        | .20-           | .20- | .61-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 5.6              | 1.2        | 6    | 7   | 5.6              | 1.1        | .18-           | .18- | .61-  |                                                                                                                               |
| 11.6             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]     | + | 3.6              | ?          | 3    | 7   | 3.9              | 0.2        | .19-           | .19- | .82-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.25             | 0.35       | 4    | 7   | 4.3              | 0.2        | .18-           | .18- | .84-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.8              | 0.2        | 5    | 7   | 4.8              | 0.0        | .16-           | .16- | .86-  |                                                                                                                               |
| 11.6             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | 4.3              | 0.4        | 5    | 7   | 4.3              | 0.2        | .47-           | .47- | .10-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 5.7              | 1.2        | 6    | 7/8 | 5.9              | 1.0        | .44-           | .44- | .04-  |                                                                                                                               |
| 11.6             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | 4.35             | 0.3        | 4    | 7/8 | 4.2              | 0.0        | .65-           | .65- | .00   |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.7              | ?          | 5    | 7/8 | 4.6              | 0.0        | .63-           | .63- | .03   |                                                                                                                               |
| 11.6             | 30°         | (001)   | (100)           |                     | + | 3.8              | ?          | 3    | 7   | 3.9              | 0.6        | .29            | .00  | .93-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 4.3              | 0.3        | 4    | 7/8 | 4.4              | 0.3        | .30            | .00  | .89-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.75             | 0.3        | 5    | 7/8 | 4.8              | 0.0        | .32            | .00  | .88-  |                                                                                                                               |
| 11.6             | 60°         | (001)   | (100)           |                     | + | 4.1              | 0.3        | 4    | 8   | 4.2              | ?          | .48            | .00  | .99-  | KEINE ENERGIE-<br>KONTUREN                                                                                                    |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.8              | 0.3        | 4    | 8   | 4.9              | 0.0        | .55            | .00  | .97-  |                                                                                                                               |
| 11.6             | 30°         | (001)   | (110)           |                     | - | 4.3              | ?          | 4    | 8   | 4.3              | 0.2        | .21            | .21  | .90-  | X-GAP                                                                                                                         |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.75             | 0.3        | 5    | 8   | 4.8              | 0.1        | .23            | .23  | .88-  |                                                                                                                               |
| 11.6             | 60°         | (001)   | (110)           |                     | + | 2.4              | 0.4        |      |     |                  |            |                |      |       |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 4.5              | 0.4        | 4    | 8   | 4.2              | 0.0        | .34            | .34  | .99-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     |   | "                | "          | 5    | 8   | 4.5              | 0.2        | .37            | .37  | .97-  |                                                                                                                               |
| 16.7             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]     | + | 9.6              | 0.9        | 3    | 7   | 9.1              | 0.6        | .08-           | .08- | .60-  | AUFSPALTUNG                                                                                                                   |
|                  |             |         |                 |                     | - | "                | "          | 6    | 7/8 | 10.4             | 1.0        | .05-           | .05- | .65-  |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | - | 9.8              | 0.7        | 4    | 7/8 | 9.2              | 0.4        | .08-           | .08- | .60-  |                                                                                                                               |
| 16.7             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]     | + | "                | "          | 5    | 7/8 | 9.9              | 0.2        | .06-           | .06- | .63-  | AUFSPALTUNG<br>AUFSPALTUNG                                                                                                    |
|                  |             |         |                 |                     | - | 9.9              | 0.5        | 4    | 8   | 9.9              | 0.0        | .02-           | .02- | 1.02- |                                                                                                                               |
| 16.7             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | ?                | ?          | 3/5  | 8   | 9.9              | 0.0        | .02-           | .02- | 1.02- | NICHT GEMESSEN                                                                                                                |
|                  |             |         |                 |                     | + | 8.2              | 0.6        | 3    | 8   | 8.3              | 0.4        | .45-           | .45- | .05   |                                                                                                                               |
| 16.7             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | 9.2              | 0.6        | 4    | 8   | 8.8              | 0.2        | .45-           | .45- | .08   | AUFTEILUNG?                                                                                                                   |
|                  |             |         |                 |                     | - | 9.7              | 0.3        | 5    | 8   | 9.5              | 0.6        | .43-           | .43- | .09   |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 11.0             | 1.0        | 6    | 8   | 10.8             | 1.4        | .43-           | .43- | .15   |                                                                                                                               |
|                  |             |         |                 |                     | + | 8.6              | 0.6        | 3/4  | 8   | 8.8              | 0.2        | .66-           | .66- | .24   |                                                                                                                               |
| 16.7             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [1 $\bar{1}$ 2]     | - | 9.2              | 0.5        | 3/4  | 8   | 8.8              | 0.2        | .66-           | .66- | .24   | KREUZUNG                                                                                                                      |
|                  |             |         |                 |                     | - | 10.0             | 0.5        | 5    | 8   | 10.1             | 0.0        | .67-           | .67- | .28   |                                                                                                                               |

Tabelle II -- Fortsetzung

| $\omega$<br>(eV) | $\vec{\nu}$ | Oberfl. | a               | $\vec{t} \parallel$       | p | $E_{kin}$        | $\Delta E$ | Band                              |   | $E_{kin}$        | $\Delta E$ | Lage in der BZ |      |                                  | Bemerkungen      |                  |
|------------------|-------------|---------|-----------------|---------------------------|---|------------------|------------|-----------------------------------|---|------------------|------------|----------------|------|----------------------------------|------------------|------------------|
|                  |             |         |                 |                           |   | experim.<br>(eV) | (eV)       | i                                 | f | theoret.<br>(eV) | (eV)       | h              | k    | l<br>( $\Gamma-X \approx 1.00$ ) |                  |                  |
| 16.7             | 30°         | (001)   | (100)           |                           | + | 7.5              | 0.6        | 1                                 | 9 | 7.3              | 0.4        | .41            | .00  | .78-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 7.8              | 0.6        | 2                                 | 9 | 7.8              | 0.4        | .41            | .00  | .77-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 9.4              | 0.3        | 4                                 | 9 | 9.2              | 0.2        | .42            | .00  | .76-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 9.9              | 0.5        | 5                                 | 9 | 9.6              | 0.3        | .44            | .00  | .72                              |                  |                  |
| 16.7             | 60°         | (001)   | (100)           |                           | + | 7.4              | 0.3        | 1                                 | 9 | 7.2              | 0.2        | .68            | .00  | .92-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | " | "                | "          | 2                                 | 9 | 7.5              | 0.2        | .68            | .00  | .92-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 9.7              | 0.5        | 4                                 | 9 | 9.6              | 0.3        | .78            | .00  | .88-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 10.1             | 0.6        | 3                                 | 9 | 9.2              | 0.8        | .77            | .00  | .89-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | " | "                | "          | 5                                 | 9 | 9.9              | 0.1        | .79            | .00  | .88-                             |                  |                  |
| 16.7             | 30°         | (001)   | (110)           |                           | + | 7.8              | 0.7        | 1                                 | 8 | 7.2              | 0.4        | .28            | .28  | .79-                             |                  | VERWASCHEN       |
|                  |             |         |                 |                           | " | "                | "          | 2                                 | 8 | 7.8              | 0.2        | .29            | .29  | .77-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | " | "                | "          | 3                                 | 8 | 8.7              | 0.2        | .31            | .31  | .74-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 9.2              | 0.5        | 4                                 | 8 | 8.9              | 0.1        | .31            | .31  | .74-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 10.0             | 0.4        | 5                                 | 8 | 10.0             | 0.0        | .33            | .33  | .70-                             |                  |                  |
| 16.7             | 60°         | (001)   | (110)           |                           | + | 7.4              | 0.3        | 1                                 | 8 | 7.5              | 0.0        | .49            | .49  | .92-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 8.3              | 0.4        | 2                                 | 8 | 8.1              | 0.2        | .51            | .51  | .90-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | " | "                | "          | 3                                 | 8 | 8.4              | 0.4        | .52            | .52  | .90-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 9.1              | 0.4        | 4                                 | 8 | 8.7              | 0.2        | .53            | .53  | .90-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 9.5              | 0.2        | 5                                 | 8 | 9.5              | 0.4        | .55            | .55  | .89-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 10.8             | 0.6        | 6                                 | 8 | 10.7             | 0.6        | .58            | .58  | .87-                             |                  |                  |
| 21.2             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]           | + | 13.5             | 0.4        | ÜBERGÄNGE NACH BAND $\geq 10$ ??? |   |                  |            |                |      |                                  |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 14.1             | 0.5        |                                   |   |                  |            |                |      |                                  |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 14.3             | 0.5        |                                   |   |                  |            |                |      |                                  |                  |                  |
| 21.2             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]           | - | 14.35            | 0.3        |                                   |   |                  |            |                |      |                                  |                  |                  |
| 21.2             | 30°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [ $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ] | + | 12.8             | ?          | 2                                 | 8 | 12.8             | 0.4        | .42-           | .42- | .22                              | SCHWERP. 14.6 eV |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 13.4             | BREIT      | 4                                 | 8 | 13.6             | 1.2        | .42-           | .42- | .23                              |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 13.4             | 0.5        | 3                                 | 8 | 13.0             | 0.4        | .42-           | .42- | .24                              |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 14.2             | 0.4        | 5                                 | 8 | 14.3             | 0.6        | .41-           | .41- | .26                              |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 14.4             | 0.5        | 6                                 | 8 | 15.0             | 1.2        | .41-           | .41- | .28                              |                  |                  |
| 21.2             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [ $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ] | + | 11.7             | 0.3        | 1                                 | 8 | 11.6             | 0.0        | .69-           | .69- | .36                              | KREUZUNG         |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 13.1             | 0.5        | 2                                 | 8 | 12.6             | 0.0        | .70-           | .70- | .39                              |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 13.5             | 0.5        | 3                                 | 8 | 13.0             | 0.1        | .70-           | .70- | .41                              |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 13.7             | ?          | 4                                 | 8 | 13.8             | 0.8        | .70-           | .70- | .41                              |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 14.7             | 0.3        | 5                                 | 8 | 14.5             | 0.2        | .72-           | .72- | .46                              |                  |                  |
| 21.2             | 30°         | (001)   | (100)           |                           | + | 12.3             | ?          | 1/2                               | 9 | 12.2             | 0.6        | .51            | .00  | .64-                             | AUFSPALTUNG      |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 13.7             | 0.5        | 4                                 | 9 | 13.6             | 0.0        | .53            | .00  | .61-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 14.2             | 0.5        | 5                                 | 9 | 13.9             | 0.1        | .54            | .00  | .64-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 16.              | 1.5        | 6                                 | 9 | 16               | ?          | .48            | .00  | .52-                             |                  |                  |
| 21.2             | 60°         | (001)   | (100)           |                           | + | 14.3             | 0.4        | ÜBERGÄNGE NACH BAND $\geq 10$ ??? |   |                  |            |                |      |                                  |                  | SCHWERP. 14.0 eV |
|                  |             |         |                 |                           | - | 14.7             | ?          |                                   |   |                  |            |                |      |                                  |                  |                  |
| 21.2             | 30°         | (001)   | (110)           |                           | + | 12.8             | 0.4        | 2                                 | 8 | 12.5             | 0.1        | .37            | .37  | .64-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 13.35            | 0.5        | 3                                 | 8 | 12.9             | 0.2        | .37            | .37  | .63-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 13.5             | BREIT      | 4                                 | 8 | 13.6             | 1.0        | .38            | .38  | .61-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 14.4             | 0.4        | 5                                 | 8 | 14.4             | 0.0        | .39            | .39  | .59-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 14.5             | 0.3        | 6                                 | 8 | 15.6             | 1.2        | .41            | .41  | .55-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 16.              | 1.7        | 6                                 | 8 | 15.6             | 1.2        | .41            | .41  | .55-                             |                  |                  |
| 21.2             | 60°         | (001)   | (110)           |                           | + | 13.1             | 0.5        | 2/3                               | 8 | 12.8             | 0.6        | .64            | .64  | .84-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | - | 13.5             | 0.5        | 5                                 | 8 | 13.7             | 0.4        | .66            | .66  | .83-                             |                  |                  |
|                  |             |         |                 |                           | + | 14.5             | 0.4        | 6                                 | 8 | 14.1             | 0.4        | .67            | .67  | .83-                             |                  |                  |

Tabelle III

Photoemission höherer Ordnung: Vergleich Experiment -- Theorie

| $\omega$<br>(eV) | $\vec{\nu}$ | Oberfl. | a               | $\vec{t} \parallel$       | p | $E_{kin}$    | Band |   | Lage in der BZ            |      |      | $\vec{G}_{hkl}$   |
|------------------|-------------|---------|-----------------|---------------------------|---|--------------|------|---|---------------------------|------|------|-------------------|
|                  |             |         |                 |                           |   | exp.<br>(eV) | i    | f | $(\Gamma-X \hat{=} 1.00)$ |      |      |                   |
| 10.2             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]           | + | 5.3          | 6    | 7 | .04-                      | .04- | .80- | 00 $\bar{2}$      |
| 10.2             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [ $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ] | + | 6.2          | 6    | 7 | .43-                      | .43- | .19  | $\bar{1}\bar{1}1$ |
| 11.6             | 60°         | (111)   | (1 $\bar{1}$ 0) | [11 $\bar{2}$ ]           | + | 6.6          | 6    | 7 | .04                       | .04  | .76- | 00 $\bar{2}$      |

sichtigt. Die Zeichen  $\oplus$  und  $\ominus$  in der 6. Spalte stehen primär für  $\parallel$  bzw.  $\perp$  Polarisierung in den gemessenen Spektren, entsprechen gleichzeitig aber auch der in den Energiekonturen eingetragenen  $\oplus$  bzw.  $\ominus$  Parität. In Spalte 7 und 8 sind die energetische Lage und die Halbwertsbreite der beobachteten Peaks notiert; Unterführungszeichen (") deuten an, daß an diesem Peak mehrere Beiträge beteiligt sind, die in der Messung energetisch nicht aufgelöst werden konnten. Spalte 9 und 10 geben das bei einem beobachteten Übergang beteiligte Anfangs- bzw. Endband an, wobei die Numerierung der Bänder an jeder Stelle des k-Raums nur nach der energetischen Lage der Eigenwerte erfolgt, ohne die Symmetrie der Wellenfunktionen zu berücksichtigen. In der 11. und 12. Spalte sind die aus den gezeigten Energiekonturen abzulesenden Werte für die energetische Lage der Peaks und ihre Halbwertsbreite angegeben. Bei der Ermittlung der Halbwertsbreite wurde die endliche polare ( $\vartheta$ ) Auflösung des Energieanalysators berücksichtigt. Die azimutale Auflösung schneidet im wesentlichen eine Scheibe von endlicher Dicke aus der Brillouinzone heraus, die für  $\vartheta = 30^\circ$  dicker und für  $60^\circ$  dünner ist. Da die genaue Dicke dieses Bereichs vorwiegend die Intensität der beobachteten Elektronenemission bestimmt und nicht die energetische Lage, wurde sie bei der Interpretation der Meßkurven der Einfachheit halber außer Betracht gelassen. Die Spalten 13, 14 und 15 beziehen sich ebenfalls auf die Energiekonturen und stellen die mittleren Koordinaten für die Übergänge in der Brillouinzone dar. In den gewählten Maßeinheiten hat z. B. in Fig. 15 der X-Punkt die Koordination .00 .00 1.00- und der L-Punkt die Koordination .50- .50- .50-. Die letzte Spalte gibt schließlich Hinweise auf Besonderheiten. So kann z. B. ein Übergang teilweise wegen einer Aufspaltung der Endbänder unterdrückt sein oder es kreuzen sich zwei Anfangsbänder in der beobachteten Zone.

Die Messungen in den Fig. 4, 6, 8 und 10 für die (111) Oberfläche mit der Ausfallsebene  $a = (11\bar{2})$ , die nicht Spiegelebene ist, werden hier nicht weiter analysiert, da für diese Ebene keine einfachen ja/nein Auswahlregeln gelten. Hier müßten für einen Vergleich des Polarisationsverhaltens die Matrixelemente im einzelnen berechnet werden. Lediglich in der Nähe der  $\Lambda$ -Achse, d. h. für  $\vartheta = 30^\circ$  bei  $\omega = 10.2$  eV bzw.  $11.6$  eV werden noch näherungsweise Auswahlregeln beobachtet, die denen der  $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene entsprechen.<sup>9</sup> Allerdings treten für die entsprechenden Messungen mit  $\vartheta = 60^\circ$  Strukturen auf, die zeigen, daß die erwähnten "ungefähren" Auswahlregeln für die  $(11\bar{2})$ -Ebene insgesamt nicht angewandt werden dürfen.

Bei einer Durchsicht von Tabelle II ist festzustellen, daß, bis auf die erwähnten Abweichungen in der Nähe des X-Punktes und die Übergänge in Band 10 oder höher für  $\omega = 21.2$  eV, alle gemessenen Peaks entsprechend den oben aufgestellten Forderungen an Hand ihres Polarisationsverhaltens mit Sicherheit den von den Energiekonturen vorausgesagten Übergängen zugeordnet werden können. Dabei halten sich die auftretenden energetischen Unsicherheiten in dem Rahmen, der schon bei der Diskussion des Beispiels für  $\omega = 10.2$  eV an der (111) Oberfläche abgesteckt werden konnte. Die größten energetischen Abweichungen treten bei  $\omega = 16.7$  eV und  $21.2$  eV stets für einen der beiden Peaks im  $\perp$  Spektrum auf, und zwar meistens für den energetisch tieferen. Ein Vergleich mit der linearen Auftragung der Bandstruktur in Fig. 12 zeigt, daß die deutliche energetische Abweichung stets für das Band der Anfangszustände auftritt, das im betreffenden Bereich der Brillouin-Zone die größere

Dispersion aufweist. Als Beispiel sei auf die Messung mit  $\omega = 21.2$  eV an der (111) Oberfläche mit  $\vec{\tau} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  in Fig. 10, mitte, verwiesen. Dort kommen für beide Polwinkel  $\bar{\nu} = 30^\circ$  und  $60^\circ$  das untere  $\ominus$  Band in der Messung um 0.4 eV bzw. 0.5 eV höher heraus, als die Energiekonturen voraussagen. Wie aus Fig. 16 hervorgeht, geschehen diese Übergänge in der unmittelbaren Nachbarschaft der Achse L-K, auf welcher nach Fig. 12 das untere d-Band mit  $\ominus$  Parität eine starke Dispersion aufweist.

Eine Erklärung dieser beobachteten Abweichung könnte sein, daß die berechnete Dispersion der betreffenden Bänder unsicher ist und eine leichte Korrektur der Parameter des Interpolationsschemas auch diese Diskrepanz beseitigen könnte. Viel wahrscheinlicher handelt es sich allerdings um einen Einfluß der unsicheren Lage der Endbänder. Die genaue Stelle in der Brillouin-Zone, an der ein optischer Übergang stattfindet, wird vom Verlauf sowohl des Anfangs- als auch des Endbandes bestimmt. Falls nun die benutzte Bandstruktur die Lage des Endbandes falsch voraussagt, wird der Ort des Übergangs und damit auch der Wert des betreffenden Anfangszustandes falsch angegeben und, wegen der vorgegebenen festen Energiedifferenz, damit auch die kinetische Energie des emittierten Elektrons. In der Tat räumen Smith und Mattheiss<sup>12</sup> ein, daß das kombinierte Interpolationsschema ab 11.7 eV oberhalb der Fermienergie nicht mehr die korrekten Eigenwerte liefert und zum Beispiel am X-Punkt das 8. und 9. Band um mehr als 2 eV unsicher sind. Außerdem werden in dem Interpolationsschema nur die untersten neun Eigenwerte berücksichtigt. Damit können einerseits nicht mehr alle hochenergetischen ( $\omega = 21.2$  eV) Messungen interpretiert werden, weil z. B. für die (111) Oberfläche und  $\vec{\tau} \parallel [11\bar{2}]$  (Fig. 10 oben) die Übergänge in ein Band mit der Nummer  $\geq 10$  erfolgen, andererseits ist zu erwarten, daß die Existenz von höheren Bändern mit gleicher Symmetrie die Lage der mit dem Interpolationsschema ermittelten Endbänder beeinflusst. Aus diesem Grund sind die für die höheren Photonenenergien in einigen Fällen beobachteten energetischen Abweichungen nicht als grundsätzliche Widersprüche zu dem für die Interpretation der Messungen benutzten Modell zu werten.

Wie früher schon angedeutet, können in den gemessenen Energieverteilungskurven einige schwächere Strukturen zweifelsfrei als Elektronenemission in höherer Ordnung identifiziert werden, wie sie von Mahan<sup>4</sup> vorausgesagt wurden. Diese sind in Tabelle III aufgeführt. Die Tabelle ist ähnlich organisiert wie Tabelle II, als wesentliche Ergänzung wird in der letzten Spalte der reziproke Volumengittervektor  $\vec{G}_{hkl}$  angegeben, dessen Tangentialkomponente  $\vec{G}^0$  beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche zu der Tangentialkomponente  $\vec{\tau}$  von  $\vec{k}$  hinzugenommen wird, wobei  $\vec{k}$  der Wellenvektor der dominierenden Fourier-Komponente des Endzustandes im Kristall ist. Möglicherweise sind in den Energieverteilungskurven weitere Beiträge von Elektronenemission höherer Ordnung verborgen, von denen eine große Zahl auf Grund der Energiekonturen möglich wäre, jedoch lassen sie sich neben der dominierenden Struktur der Emission Nullter Ordnung nicht identifizieren.

## 6. Schlußfolgerungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist es erstmals gelungen, mit Hilfe der polarisationsabhängigen Untersuchung der winkelaufgelösten Photoemission im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich Übergänge aus den d-Bändern von Kupfer an bestimmten, allgemeinen Punkten des k-Raumes zu beobachten und im einzelnen zu identifizieren. Die gemessenen polarisations- und winkelaufgelösten Energieverteilungskurven zeigen teilweise sehr scharfe, andererseits auch wieder breite polarisationsabhängige Strukturen, die anhand der Dispersion der beteiligten Anfangsbänder verstanden werden können.

Die auftretenden Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung sind offenbar den Unsicherheiten der Bandstruktur zuzuschreiben, die sich voraussichtlich durch eine nochmalige leichte Korrektur der Parameter des Interpolationsschemas ausräumen lassen. Damit könnte gezeigt werden, daß die Methode der polarisationsabhängigen Untersuchung der winkelaufgelösten Photoemission ein hervorragendes spektroskopisches Werkzeug ist, um Bandstrukturen ins einzelne gehend experimentell zu bestimmen.

Die von Doniach<sup>26</sup> postulierten Vielteilcheneffekte, welche u. a. die "Nichtdirekten Übergänge" erklären sollten, gibt es offenbar nicht: Die sehr scharfen Peaks in den Spektren für  $\omega = 10.2$  eV bzw.  $11.6$  eV müßten nach der Theorie von Doniach niederenergetische Schwänze mit einem Ausläufer von etwa  $1$  eV Breite zeigen, die von Energieverlusten durch Elektron-Loch Anregungen nahe der Fermienergie resultieren sollten. Solche Schwänze sind jedoch nicht zu beobachten.

Rechnungen der lokalen Zustandsdichte an dünnen Einkristallen<sup>27</sup> zeigen eine Abhängigkeit der Zustandsdichte pro Netzebene vom Abstand der Netzebene zur Oberfläche. In den vorliegenden Experimenten konnte eine solche Abhängigkeit nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, obwohl gerade bei Anregung mit  $21.2$  eV die freie Weglänge der emittierten Elektronen so klein ist, daß die gemessenen Energieverteilungskurven vorwiegend die elektronischen Eigenschaften in der Nähe der Oberfläche widerspiegeln sollten.

Die von Mahan<sup>4</sup> postulierte Elektronenemission in höherer Ordnung, d.h. unter Zuhilfenahme eines Oberflächengittervektors  $\vec{G}^0$  konnte beobachtet werden. Allerdings ist der Beitrag dieser "Secondary Cones" zu den Energieverteilungskurven nur relativ schwach.

Das Verfahren der winkelaufgelösten polarisationsabhängigen Photoelektronen-Spektroskopie, das früher schon in dem experimentell leichter zugänglichen nahen UV-Bereich erfolgreich angewandt worden ist,<sup>8,9</sup> hat sich auch für den Bereich des Vakuum-UV bewährt. Eine Verbesserung des Verfahrens wäre zu erreichen, wenn die Winkelauflösung des Elektronenanalysators erhöht werden würde. Der hiermit verbundene Intensitätsverlust könnte durch die Verwendung von Elektronenmonochromatoren für die Energieanalyse an Stelle der benutzten Gegenfeldmethode kompensiert werden. Da der Elektronenmonochromator sofort die Funktion  $N(E)$  mißt, erhält man auch bei kleineren Zählraten ein annehmbares Signal- zu Rausch-Verhältnis. Mit einem solchen Aufbau wäre auch eine detaillierte Unter-

suchung des niederenergetischen Photoelektronenspektrums möglich, das vorwiegend die gestreuten Elektronen enthält. Dies könnte Hinweise auf die auftretenden Streumechanismen geben.

Die Verhältnisse am X-Punkt und W-Punkt könnten schließlich mit Hilfe einer Meßserie mit äquidistanten Photonenenergien zwischen etwa 8 und 14 eV geklärt werden. Solche systematischen Messungen im Vergleich mit synthetisierten, durch Abzählen der beteiligten Zustände und Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit ermittelten Meßkurven sollten eine sichere Aussage über die Größe der Gaps  $X_5 - X_1$  und  $W_1' - W_1$  zulassen und damit die kritischste Stelle der Bandstruktur quantitativ aufklären. Solche Messungen wären allerdings nicht mehr mit einer Gasentladungspumpe durchführbar, sondern erforderten eine kontinuierliche Lichtquelle - im Idealfall die bereits polarisierte Synchrotronstrahlung, wie sie beispielsweise am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg zur Verfügung steht.

## 7. Danksagung

Diese Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt im Rahmen des Teilprojektes B2 "Impulsverteilung photoemittierter Elektronen: Spektroskopie im k-Raum" des aus Sondermitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Sonderforschungsbereiches 65 "Festkörperspektroskopie" durchgeführt. Die Bandstrukturrechnungen wurden auf der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt vorgenommen.

Angeregt wurde das Thema von Herrn Prof. Dr. Ulrich Gerhardt, dem ich an dieser Stelle gleichzeitig für seine aufopferungsvolle Hilfe danken möchte, insbesondere was die Bereitstellung zahlreicher delikater Komponenten für die Apparatur, wie z. B. des Energieanalysators und der Kanalelektronen-Vervielfacher betrifft, und für die stete Bereitschaft zur gemeinsamen Diskussion der anstehenden Probleme. Dieser Dank soll gleichermaßen alle, auch die inzwischen ausgeschiedenen, Mitglieder der Arbeitsgruppe Photoemission einschließen, denn ohne die stets ausgezeichnete Zusammenarbeit des Teams bei den vorbereitenden Untersuchungen im nahen U.V. und bei der laufenden Diskussion der Meßergebnisse und Erkenntnisse hätten diese Untersuchungen nicht durchgeführt werden können. Hervorheben möchte ich dabei Herrn Dipl. Phys. Helmut Becker, der wesentliche Teile des von mir benutzten Programms für das kombinierte Interpolationsschema geschrieben hat, und Herrn Dipl. Phys. Nils Rehfeld, der den Prototyp des zur Beleuchtung des Kristalls benutzten Integrierten Optischen Systems aufbaute und seine Polarisations- und Abbildungseigenschaften im Vakuum U.V. untersuchte.

Die Feinmechanische Werkstatt des Physikalischen Instituts unter der Leitung von Herrn Alfred Meides hat nie die Geduld verloren, die für die Messungen im UHV nötige Feinmechanik aus Edelstahl mit großer Sorgfalt zu bauen und zu verbessern. Herrn Herbert Hassenpflug gilt dabei mein besonderer Dank für die mit großem Können angefertigte Edelstahl-Meßkammer mit ihren zahlreichen komplizierten Schweißnähten.

Und schließlich gilt mein Dank dem Sonderforschungsbereich 65 "Festkörperspektroskopie", der zwar auf der einen Seite von mir als seinem Wissenschaftlichen Sekretär den größten Teil der Arbeitskraft forderte, der aber auf der anderen Seite in sehr großzügiger Weise die finanziellen Mittel für den Aufbau der Ultra-Hochvakuum-Apparatur mit allem Zubehör zur Verfügung stellte und die Beschaffung des für die Datenerfassung unerläßlichen Prozeßrechners ermöglichte. Ohne einerseits diese gute apparative Ausstattung, andererseits aber auch das große Verständnis von Herrn Professor Martienssen, dem Sprecher des Sonderforschungsbereiches und Direktor des Physikalischen Instituts, für die Probleme, die sich aus der Doppelfunktion Sekretär des Sonderforschungsbereiches / Wissenschaftlicher Mitarbeiter ergaben und die stets entlastende Hilfe von Frau Ingeborg Lückehe bei der Erledigung meiner Dienstgeschäfte, wäre mir die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

## 8. Literaturverzeichnis

- 1 Ein allgemeiner Überblick über das Gebiet der Photoelektronen-Spektroskopie ist z.B. zu finden in U.Gerhardt, Festkörperprobleme X, herausgegeben von O.Madelung, Braunschweig 1970, p. 175
- 2 H.Thomas, Z.Phys. 147, 395 (1957); H.Mayer and H.Thomas, Z.Phys. 147, 419 (1957); S.Methfessel, Z.Phys. 147, 422 (1957)
- 3 Zum Beispiel haben W.F.Krolikowski und W.E.Spicer [Phys.Rev. 185, 882 (1967)] Messungen der integralen Photoemission an Kupfer anhand des Produktes der Zustandsdichten von Anfangs- und Endzuständen interpretieren wollen, anstatt die Zustandsdichte der Photoemission zu benutzen, die allerdings bei den veröffentlichten Bandstrukturechnungen meist nicht zur Verfügung gestellt wird. Zur Erklärung der auftretenden Diskrepanzen haben sie die "Nichtdirekten Übergänge" herangezogen, die von C.N.Berglund und W.E.Spicer [Phys.Rev. 136, A1030 (1964)] eingeführt worden waren, ohne allerdings deren physikalische Natur angeben zu können. N.V.Smith und W.E.Spicer [Opt.Comm. 1, 157 (1969)] zeigten dann anhand detaillierterer Rechnungen, daß die genannten Messungen mit dem Konzept der direkten Übergänge und dem Dreistufenmodell in Einklang stehen.
- 4 G.D.Mahan, Phys.Rev.Lett. 24, 1068 (1970); G.D.Mahan, Phys.Rev. B 2, 4334 (1970)
- 5 W.L.Schaich and N.W.Ashcroft, Phys.Rev. B 3, 2452 (1971)
- 6 L.Ilver and P.O.Nilsson, Solid State Commun. 18, 677 (1976)
- 7 G.W.Gobeli, F.G.Allen, and E.O.Kane, Phys.Rev.Lett. 12, 94 (1964)
- 8 U.Gerhardt and E.Dietz, Phys.Rev.Lett. 26, 1477 (1971)
- 9 H.Becker, E.Dietz, U.Gerhardt, and H.Angermüller, Phys.Rev. B 12, 2084 (1975)
- 10 N.Rehfeld, U.Gerhardt, and E.Dietz, Applied Physics 1, 229 (1973)
- 11 H.Becker, E.Dietz, and U.Gerhardt, Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Koch, Haensel, and Kunz Editors, Braunschweig 1974, p. 561
- 12 N.V.Smith and L.F.Mattheiss, Phys.Rev. B 9, 1341 (1974)
- 13 Das Rechenprogramm für das Interpolationsschema wurde von H.Becker zur Verfügung gestellt. Die benutzten Parameter sind die in Tabelle I von Ref. 9 angegebenen.
- 14 G.A.Burdick, Phys.Rev. 129, 138 (1963)
- 15 M.Seya, Sci. Light 2, 8 (1952); T.Namioka, Sci. Light 3, 15 (1954)
- 16 J.A.R.Samson, Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley & Sons 1967, p. 158  
Der Prototyp der Lampe wurde von U.Gerhardt und der Sender von H.Becker aufgebaut.

- 17 Der Energieanalysator wurde von U.Gerhardt unter Berücksichtigung spezieller Modifikationswünsche nach dem Muster von Ref. 9 angefertigt.
- 18 H.Becker, E.Dietz, and U.Gerhardt, Rev. Sci.Instrum. 43, 1587 (1972);  
U.Gerhardt, Rev.Sci.Instrum. 44, 657 (1973)
- 19 Dieser Bereich kann bei Ausstattung des Computers mit dem entsprechenden Netzteil auf -60 bis +60 Volt bei gleicher Schrittweite erweitert werden.
- 20 Der Rechner wurde weiterhin mit einem 50 MHz (bis 120 MHz erweiterungsfähig) Zähleingang und einer Steuereinheit zur unabhängigen Bedienung von bis zu vier Schrittmotoren mit wählbarer Schrittgeschwindigkeit ausgestattet. Die hierzu gehörige Treiberstufe wurde von G.Fehrenbach im Rahmen seiner Diplomarbeit, Frankfurt 1976, entwickelt. Beide Einheiten wurden jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt. Die Schrittmotorsteuerung soll in einer späteren Ausbaustufe der Experimente z.B. zur Bedienung des Wellenlängenvorschubs des Monochromators verwendet werden.
- 21 Eine Ausnahme bilden hierbei nur die Energieverteilungskurven für Cu(111)  $\omega = 16.7$  eV, die mit Neon als Brenngas gewonnen wurden. Wegen Schwlegigkeiten im Gasführungssystem hatte die Lampe für die zwei vorgenommenen Läufe mit unterschiedlicher Probenorientierung verschiedene Intensität, die beim Zeichnen ausgeglichen wurde. Wegen des hohen Kaufpreises des Gases stand nur eine kleine Menge Neon zur Verfügung, sodaß die Messung nicht wiederholt werden konnte. Aus demselben Grund hat dieses Spektrum auch eine wesentlich kleinere Gesamtzählrate und damit auch eine schlechtere Statistik als die anderen.
- 22 Wegen eines Defektes an einem Detektor mußten die Spektren für  $\vartheta = 60^\circ$  und  $p = 1$  für  $a = (1\bar{1}0)$  mit  $\vec{t} \parallel [11\bar{2}]$  und  $\vec{t} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$  getrennt mit um  $180^\circ$  (bzw.  $60^\circ$ ) gedrehter Probe gemessen werden. Aus demselben Grund und wegen der in Fußnote 21 genannten Schwierigkeiten fehlt auch das Spektrum mit  $\vec{t} \parallel [11\bar{2}]$  für die genannte Beobachtungsrichtung.
- 23 Die von U.Gerhardt für diese Messung angefertigten Kanal-Elektronenvervielfacher zeigen gegenüber älteren Serien (Vgl. Ref. 18) wesentlich gleichmäßigere Quantenausbeuten. Dies wurde durch die Ausbildung des Muls in der Form eines Zylinders anstelle eines Trichters erreicht, wodurch die ankommenden primären Elektronen besser in die Kapillare des Kanal-Elektronenvervielfachers fokussiert werden.
- 24 Diesen Gedanken hat R.F.Willis in privaten Diskussionen aufgeworfen.
- 25 Tabelle IV von Ref. 12
- 26 S.Doniach, Phys.Rev. B 2, 3898 (1970)
- 27 K.S.Sohn, D.G.Dempsey, L.Kleinman, and Ed.Caruthers, Phys.Rev. B 13, 1515 (1976)

## Lebenslauf

Eberhard Ludwig Bernhard Dietz,

geboren am 25. März 1944 in Mainz am Rhein

als Sohn des Ingenieurs Bernhard Dietz und der Schneiderin Anna Dietz, geb. Maier,

verheiratet seit Oktober 1972 mit der Architektin Rotraud Dietz-Richter, geb. Richter.

Volksschule ab Ostern 1950 bis Ostern 1954 an der Parkschule Rüsselsheim.

Gymnasium ab Ostern 1954 am Immanuel-Kant-Gymnasium in Rüsselsheim;

mehrere Jahre verantwortliche Mitarbeit an der Schülerzeitung "der rüssel".

Abitur am 1. März 1963 in Rüsselsheim.

Studium der Physik ab Sommersemester 1963 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main.

Während mehrerer Semesterferien Werkstudent in verschiedenen Laboratorien und der Versuchsabteilung der Firma Adam Opel AG in Rüsselsheim.

Diplom-Vorprüfung in Physik im Februar 1966.

Ab Oktober 1967 Diplomarbeit im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt unter Anleitung von Privatdozent Dr. W. Gebhardt über die unabhängige Bestimmung der optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  durch Reflexionsmessung.

Im Sommer-Halbjahr 1968 Aushilfslehrkraft in Physik (Mittelstufe) am Helene-Lange-Gymnasium in Frankfurt-Höchst.

Ab November 1968 studentische Hilfskraft im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt.

Diplom-Hauptprüfung in Physik am 11. Juli 1969.

Seit Oktober 1969 Wissenschaftlicher Sekretär und Geschäftsführer des Sonderforschungsbereichs 65 "Festkörperspektroskopie", der seit 1969 aus Sondermitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wird.

Mitarbeit in den Selbstverwaltungsgremien der Hochschule:

|                            |                                                                         |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Februar 1973 bis Juni 1975 | Mitglied der Fachbereichskonferenz im Fachbereich Physik                |
| seit Februar 1973          | Stellvertretendes Mitglied im Haushaltsausschuß des Fachbereichs Physik |

|                               |                                                                        |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| August 1973 bis Dezember 1975 | Mitglied des Unterausschusses der Universität für Graduiertenförderung |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------|

|                              |                                                                                                                   |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| September 1973 bis Juni 1975 | Mitglied der Senatskommission der Universität für Lehr- und Studienfragen sowie für akademische Prüfungsordnungen |
| seit November 1974           | Mitglied des Unterausschusses der Universität für Großgeräte                                                      |

|                |                                       |
|----------------|---------------------------------------|
| seit Juni 1975 | Mitglied des Konvents der Universität |
|----------------|---------------------------------------|

Forschung:

Ab Dezember 1970 Mitarbeit im Teilprojekt "Impulsverteilung photoemittierter Elektronen: Spektroskopie im k-Raum" des Sonderforschungsbereiches 65 "Festkörperspektroskopie".

Frühjahr 1971 gemeinsam mit Dr. U. Gerhardt erste Experimente zur winkelaufgelösten Photoemission im Spektralbereich des nahen UV.

Ab Frühjahr 1974 Planung und Aufbau der Apparatur zur Messung der winkelaufgelösten Photoemission im Vakuum-UV mit polarisiertem Licht.

Liste der Veröffentlichungen:

- U. Gerhardt and E. Dietz: The angular distribution of photoelectrons emitted from copper single crystals. *Physical Review Letters* 26, 1477 - 1480 (1971)
- H. Becker, E. Dietz, and U. Gerhardt: Preparation and Characteristics of a channel electron multiplier. *Rev. Scient. Instruments* 43, 1587-1589 (1972)
- N. Rehfeld, U. Gerhardt, and E. Dietz: An integrated optical system for the vacuum UV region. *Applied Physics* 1, 229 - 232 (1973)
- H. Becker, E. Dietz, and U. Gerhardt: Photoemission from copper: its dependence on energy, angle of emission and surface orientation. *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, Koch, Haensel, and Kunz Editors, Braunschweig 1974, p. 561 - 563
- H. Becker, E. Dietz, U. Gerhardt, and H. Angermüller: Momentum distribution of photoelectrons emitted from Cu and Ag single crystals, and its polarization dependence. *Physical Review B* 12, 2084 - 2096 (1975)
- E. Dietz, H. Becker, and U. Gerhardt: Polarization dependence of angular resolved photoemission from d bands of Cu. *Physical Review Letters* 36, 1397 (1976)







